Über Derivate des 1-2-3-Triazols und des Diazomethans

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (SEKTION II)

DER

KGL. BAYERISCHEN LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

ZU MÜNCHEN

VORGELEGT IM NOVEMBER 1910 VON

Gustav Fester

aus Frankfurt am Main.

FREIBURG (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei

1911

Über Derivate des 1-2-3-Triazols und des Diazomethans

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (SEKTION II)

DER

KGL. BAYERISCHEN LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

ZU MÜNCHEN

ACAD. LMCD BAT. BIBL.

VORGELEGT IM NOVEMBER 1910 VON

Gustav Fester

aus Frankfurt am Main.

FREIBURG (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei

1911

Meiner Mutter

und dem

Andenken meines Vaters

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Otto Dimroth, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie seiner Excellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

INHALTSVERZEICHNIS.

Theoretischer Teil.

Seite

1. Oxytriazole und Diazocarbonsäureamide . . . 9
2. Merkaptotriazole und Thiodiazole 24
3. Darstellung des 1-2-3-Triazols und des Tetrazols . 33
4. Methylierung des 1-2-3-Triazols 44

Experimenteller Teil.

I. 1. Umwandlung des Diazomalonaminsäureäthylesters in Oxytriazolcarbonsäureäthylester 49
2. Darstellung von Diazomalonamid aus Aminomalonamid 50
3. Reduktion des Diazomalonanilidosäureesters . . 51

II. 1. 5-Anilidothiodiazol 53
2. 1-Phenyltriazolmerkaptan 54
3. Untersuchung und Methylierung der Silbersalze . 55
4. 1-Phenyl-5-Merkaptotriazol-4-Carbonsäureester . . 56
5. Sulfid des Phenyltriazolcarbonsäureesters . . . 57
6. Disulfid des Phenyltriazolcarbonsäureesters . . . 57
7. 1-Phenyl-5-Merkaptotriazol-4-Carbonsäure . . . 58
8. 1-4-Diphenyl-5-Merkaptotriazol 60
9. 1-4-Diphenyltriazolsulfid 61
10. 1-4-Diphenyltriazol-5-Disulfid 62

III. 1. Nitrierung von 1-Phenyltriazol, 1-Phenyl-5-Methyltriazol und 1-Phenyl-5-Methyltriazol-4-Carbonsäure 63
2. Kondensation von Phenylazid mit Amidocrotonsäureester 65
3. Kondensation von Tribromphenylazid mit Amidocrotonsäureester 67
4. Kondensation von Phenylazid mit Acetylen . . . 68
5. Stickstoffwasserstoffsäure und Acetylen 69

Seite

6. Stickstoffwasserstoffsäure und Cyanwasserstoff . 70
7. Kondensation von Phenylazid mit Tetrolsäureester 71
8. Kondensation von Phenylazid mit Phenylpropiolsäureester 72

IV. 1. Kondensation von Methylazid mit Acetessigester . 73
2. 1-5-Dimethyltriazol 74
3. 1-Methyltriazol-5-Carbonsäure 75
4. 1-Methyltriazol 76
5. Weitere Methylierung des Methyltriazols 77
6. Methylierung des freien Triazols 78
7. Darstellung vom Methyltriazol aus der 1-Methyltriazol-4-Carbonsäure von Peratoner 79

Anhang.

Versuch einer Kondensation von Carbaminsäureazid mit Acetylen 80

THEORETISCHER TEIL.

Der Zweck vorliegender Arbeit war, die von Dimroth und Heß bei dem 1-Phenyl-5-Merkaptotriazol aufgefundene intramolekulare Umlagerung näher zu untersuchen, um dadurch Rückschlüsse auf die bekannten analogen Vorgänge bei den Oxytriazolen ziehen zu können. — Es gelang gleichzeitig, die Konstitution der aus dem Oxytriazolen entstehenden neutralen, bisher als Triazolone betrachteten, Isomeren durch Synthese sowie durch Vergleich mit den von Wolff und Piloty erhaltenen Diazokörpern als Diazoxyde oder vielmehr als Abkömmlinge des Diazomethans aufzuklären, wodurch auch die Frage der Merkaptotriazole erledigt wurde.

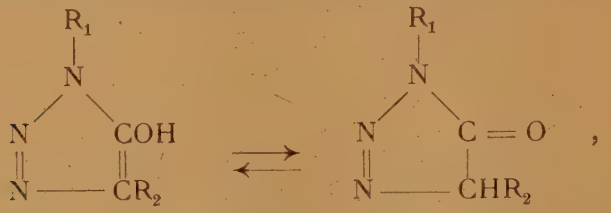
In zweiter Linie war die Aufgabe gestellt, das 1-2-3-Triazol zu methylieren, um Rückschlüsse auf die Stellung des am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatoms ziehen zu können. Für das Triazol sowie für das Tetrazol wurde ferner eine neue, einfache Synthese aufgefunden, die namentlich bei letzterem auch präparatives Interesse besitzt.

1. Oxytriazole und Diazocarbonsäureamide.

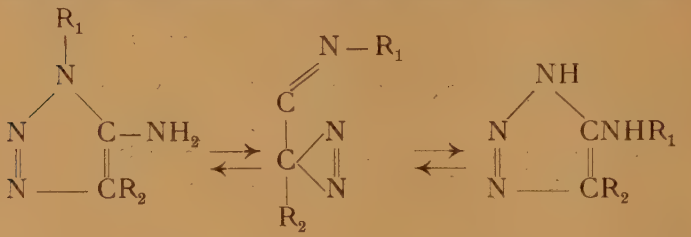
Dimroth hatte für die drei Isomeriefälle bei den Oxy-[1], Amido[2] und Merkaptotriazolen[3] drei verschie-

[1] A. 335, 1 und 338, 143.
[2] A. 364, 183.
[3] Hess, Diss. München, 1909.

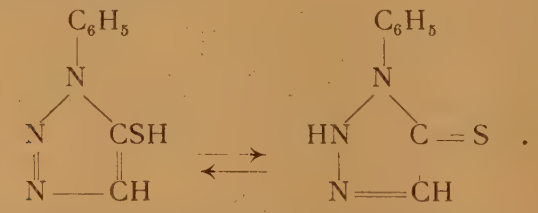
dene Arten der Erklärung angenommen. Den ersten betrachtete er als Keto-Enol-Desmotropie :



beim zweiten nahm er Ringverengerung zum Diazokörper und erneuten Ringschluß zum Anilidotriazol an :

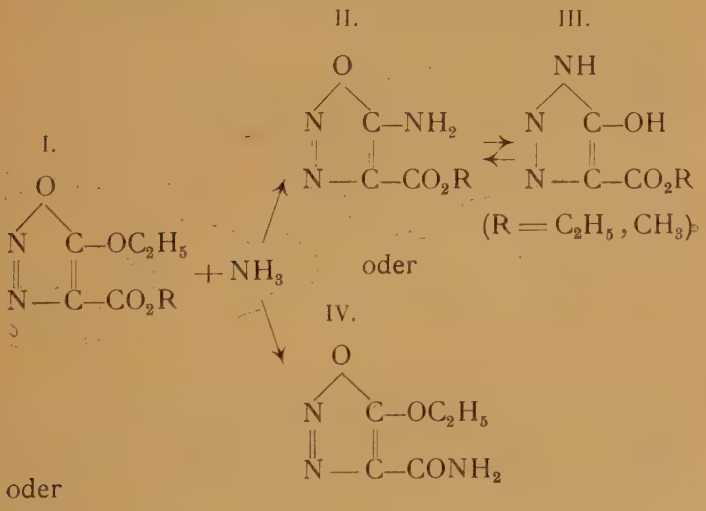


und beim Merkaptotriazol endlich hielt er eine Wanderung des Wasserstoffatoms an den 2-Stickstoff für die plausibelste Erklärung :



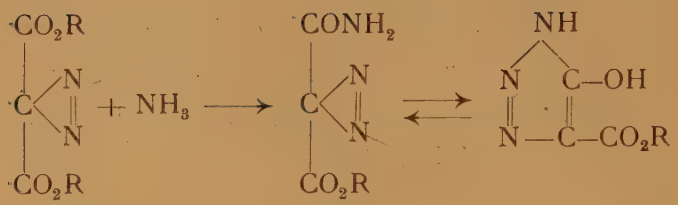
Experimentell exakt bewiesen war der zweite Fall durch die Synthese des 1-Methyl-5-anilidotriazols, das auch durch Umlagerung aus dem 1-Phenyl-5-methylaminotriazol entsteht. Es lag also die Annahme nahe, daß auch bei den Oxy- und Merkaptotriazolen die Reaktion nach dem gleichen Schema verlaufe.

Piloty und Neresheimer[1] hatten nun durch Diazotierung des Amidomalonesters ein gelbes Öl erhalten, für das sie die Formulierung als Diazoxyd (Diazoanhydrid) oder als Diazokörper diskutieren. Läßt man dieses mit Ammoniak in der Kälte stehen, so wird eine der Äthoxygruppen durch NH^2 ersetzt. Der so erhaltene, ebenfalls gelbe Körper (II, IV oder VI) wurde von mir näher untersucht; er läßt sich mit Natriumäthylat in eine isomere, niederer schmelzende, farblose Enolform III umlagern, ein Vorgang, der beim Schmelzen wieder rückwärts geht. Beide Isomere stimmen in allen Eigenschaften mit dem von Dimroth und Aickelin[2] erhaltenen 5-Oxy-triazol-4-carbonsäuremethylester III, respective seinem neutralen Isomeren (II, IV oder VI) überein, sind also demnach als die entsprechenden Äthylester zu betrachten.



[1] Neresheimer, Diss. München, 1908; B. 39, 514.
[2] B. 39, 4390.

V. VI. III.



Der Hauptgrund, diese bisher als Triazolon betrachtete Substanz als Diazoxyd oder als Diazokörper (II, IV oder VI) zu formulieren, ist außer der Synthese das Ausbleiben einer Fällung mit Silbernitrat, die sonst bei allen an Stickstoff nicht substituierten Triazolen eintritt. Die gelbe Farbe endlich, die alle aus den Oxytriazolen durch Umlagerung entstehenden Körper zeigen, ist nur bei Derivaten des Diazomethans erklärlich, nicht aber bei den Triazolen und ebensowenig bei Annahme der Diazoxydstruktur.

Piloty und Neresheimer lehnen die Formel V und VI deshalb ab, weil der symmetrische Bau von

es unerklärt lasse, daß nur eine Äthoxygruppe durch NH_2 ersetzt werde. Dieses Argument ist aber wohl nicht stichhaltig, weil es häufig vorkommt, daß von zwei gleichwertigen Estergruppen die eine sehr viel reaktionsfähiger ist als die andere. Sie geben den Formeln I und IV den Vorzug; letztere ist jedoch des-

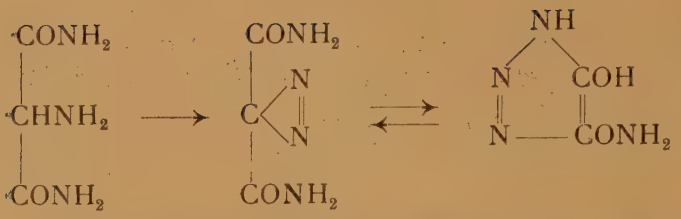
halb nicht in Betracht zu ziehen, weil sie eine Umlagerung in das Oxytriazol nicht verstehen läßt.

Diskutable bleiben also nur noch die Formeln I-II und V-VI, ohne daß es sich mit aller Bestimmtheit entscheiden ließe, welchen der Vorzug zu geben ist. Immerhin ist auf Grund weiterer Untersuchungen die Formulierung als Diazomalon- und Diazomalonaminsäureester zu befürworten, und die Notwendigkeit, die Existenz von Diazoanhydriden anzunehmen, hat sich nirgends, auch nicht durch die Arbeiten von Wolff [1] als erwiesen gezeigt. Dem Einwand, daß der Analogie mit den Aminotriazolen durch die Diazostruktur nicht Genüge geschehe, läßt sich dadurch begegnen, daß man auch bei diesen intermediär die Bildung von Diazomethanderivaten annehmen muß, die sich sofort zu Triazol isomerisieren, während die Tendenz zur Ringbildung beim Sauerstoff so gering ist, daß die Reaktion beim Diazokörper stehen bleibt.

Die Formel II müßte auch wenigstens schwach basische Eigenschaften bei dem Körper erkennen lassen, die dieser aber keineswegs besitzt.

Außer dem Diazomalonaminsäureester wurde auch noch das Diazomalonamid, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidomalonamid, erhalten und mit dem von Dimroth und Merkle [2] durch Umlagern aus Oxytriazolcarbonsäureamid erhaltenen Produkt identifiziert:

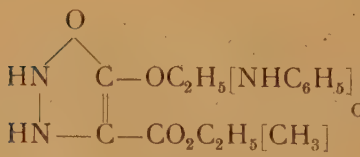
[1] A. 312, 121 und 325, 129.
[2] A. 373, 356.



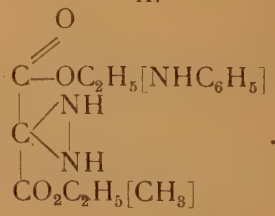
Auch dieser Körper liefert kein Silbersalz, was er doch bei Annahme der Triazolonstruktur tun müßte. Endlich wurde auch noch der Diazomalonanilidosäureester — früher Phenyltriazoloncarbonsäureester — auf seine Analogien mit dem Diazomalonester von Piloty untersucht:

Beide Substanzen werden durch Schwefelwasserstoff in der Kälte reduziert, während bei den Körpern von Wolff Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wird[1]. Die Reduktionsprodukte werden nicht durch Jod, wohl aber durch Quecksilberoxyd in der Wärme zurück oxydiert. Kochen mit Salzsäure spaltet in beiden Fällen Hydrazin ab. Für die Reduktionsprodukte kämen nun folgende Formeln in Betracht.

I.

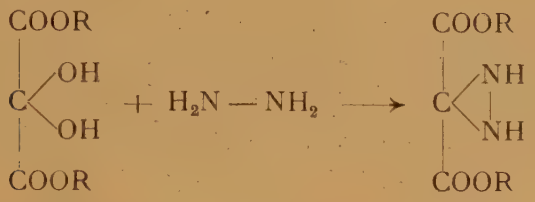


oder II.

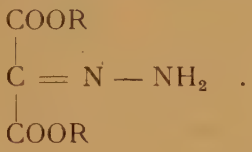


[1] A. 325, 132.

Da nun aber Piloty seinen Körper auch aus Hydrazin und Mesoxalsäureester erhielt, so kann diesem also nur die Formel II

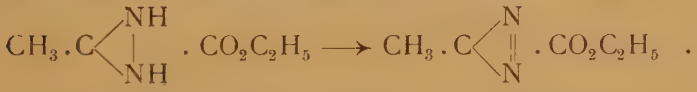


zukommen, respektive die tautomere



Daraus folgt dann wiederum die Wahrscheinlichkeit der Diazostruktur für die Ausgangsprodukte.

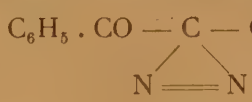
Diese Reduzierbarkeit stellt nun die Diazocarbonsäureamide in vollkommene Analogie zu Curtius' Diazoverbindungen. Bekanntlich läßt sich ja auch der Diazoessigester zum Hydraziessigester reduzieren und ferner hat Curtius aus Hydrazin und Brenztraubensäureester den Hydrazipropionssäureester erhalten, der sich zum Diazopropionssäureester oxydieren läßt [1]:



Zu diesen Analogien zwischen unseren Diazomalonestern und den Körpern von Curtius gehört auch die

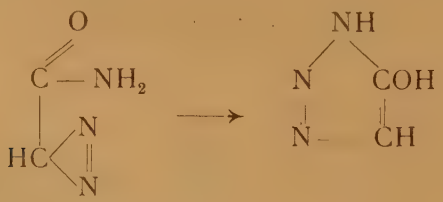
[1] J. pr. 44, 554.

Stickstoffabspaltung bei höherer Temperatur. Es hat sich als nützlich erwiesen. dabei Kupferpulver zuzusetzen [1], denn während sonst die Gasentwicklung beim Diazomalonanilidosäureester erst bei 150–160° beginnt, fängt sie in diesem Fall schon beim Schmelzpunkt (83°) an, um bei 130° stürmisch und quantitativ zu verlaufen. Analog hat Schröter aus dem Azibenzil [2]:



Stickstoff abgespalten; er erwähnt bei dieser Gelegenheit auch Wolff's Versuche mit den Diazoxyden, für die er ebenfalls die Diazostruktur vorzieht. Ferner läßt sich beim Diazomalonanilidosäureester die Spaltung auch durch Säure bewirken; konzentrierte Schwefelsäure verursacht leichte Gasentwicklung, und Kochen mit HCl führt in Chloressigsäureanilid über, ein Verhalten, das mit dem des Diazomethans zu vergleichen ist.

Die Brücke zwischen den Diazocarbonsäureamiden und dem Diazoessigester wird nun durch das Diazoacetamid gebildet, das einerseits aus dem Ester durch NH_3 erhalten wird und sich andererseits in Oxytriazol umlagert [3]:

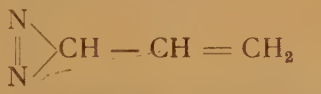


[1] Loose, J. pr. 79, 507.
[2] B. 42, 2346.
[3] Curtius, B. 39, 4140.

Diese Reaktion läßt sich nur deshalb nicht umkehren, weil die Zersetzungsgeschwindigkeit des Amids größer ist als seine Bildungsgeschwindigkeit.

Nähme man nun für die Diazocarbonsäureamide nach Piloty die Diazoxydstruktur an, so müßte dies konsequenter Weise auch für das Diazoacetamid und den Diazoessigester geschehen, und dieser ist doch dem Diazomethan so ähnlich, daß kein Grund vorliegt, hier einen Fünferring anzunehmen. Die Unterschiede in der Beständigkeit etwa zum Criterium dieser oder jener Formel zu machen, geht deshalb nicht an, weil die Stabilität durch Einführen von Substituenten um gleiche Beträge zunimmt, vom CH_2N_2 zum Diazoessigester mindestens so sehr, wie von diesem zum Diazomalonester.

Vor allem scheint die Benachbarung von Doppelbindungen dabei von Einfluß zu sein; so z. B. hat Acree bei dem Diazopropylen [1]:



weit geringere Reaktionsfähigkeit als beim Diazopropan beobachtet. Noch stärker stabilisierend wirkt die C=O-Doppelbindung, namentlich, wenn sie auf beiden Seiten, wie bei den Diazomalonesterderivaten auftritt. Dies erklärt auch, weshalb diejenigen Oxytriazole, die in 4-Stellung keine Gruppe mit C=O enthalten

$$(C_6H_5,\ CH_3,H)$$

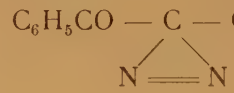
sich nicht in Diazokörper umlagern. Die zu erwartenden Verbindungen wären nur halbseitig stabilisiert, also

[1] Am. Chem. J. 43, 381.

etwa so zersetzlich wie der Diazoessigester, und die Zersetzungsgeschwindigkeit wäre größer, als die Bildungsgeschwindigkeit.

Derartige Ansichten über den Einfluß von Doppelbildungen hatte auch schon Angeli[1] ausgesprochen, der aus Amidoacetophenon und Amidoindol die entsprechenden Diazoverbindungen erhalten hat:

Daß durch zwei C-O-Gruppen eine dazwischen liegende Diazogruppe noch stärker stabilisiert wird, zeigt auch das Dibenzoyldiazomethan von Wieland[2]:



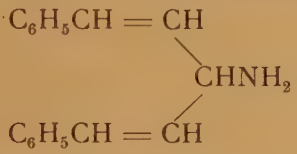
Dieser Körper ist gegen Jod ziemlich beständig; deshalb und wegen des später zu erörternden Verhaltens gegen Schwefelwasserstoff hatte ihm Wieland die Struktur als Diozoxyd zugeschrieben.

Eine C=C-Doppelbindung hingegen vermag die Diazogruppe nicht derartig zu festigen, daß diese aus der Amidogruppe entstehen könnte; so z. B. liefert weder Allylamin noch Diphenylmethylamin direkt einen Diazokörper (bei letzterem entsteht sofort Carbinol). Auch beim Styrylamin wurde lediglich Zimmtalkohol mit minimalem Stickstoffgehalt gebildet.

[1] B. 37, 2080.
[2] B. 37, 2524.

C—C-Doppelbindung auf beiden Seiten dürfte jedoch das Amin zur Bildung des

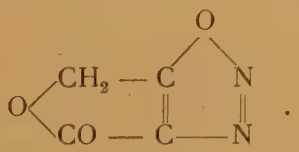
Ringes in Stand setzen. Versuche, das dementsprechende Amin aus dem Dibenzalaceton darzustellen:



hatten jedoch bisher keinen Erfolg gehabt. Der Umweg über die Formylverbindung führt zu Schmieren, und bei der Reduktion des Hydrazons lagert sich offenbar H an die Doppelbindung an. Mit Hydrazin setzt sich das Keton zwar um, doch ist die Hydraziverbindung nicht krystallisiert zu erhalten und läßt sich auch nicht zur Diazoverbindung oxydieren.

Nachdem für die Diazocarbonsäureamide die Formulierung als Diazoanhydride abgelehnt worden ist, wäre das gleiche auch für die Substanzen von Wolff zu erwägen.

Der erste Körper, den Wolff erhalten hatte, war das Tetronsäurediazoanhydrid[1]:



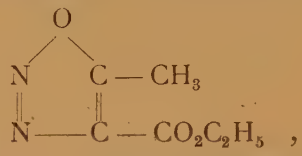
Er stellt diese Formel auf, da sich der Körper in

[1] A. 312, 121.

dreierlei Hinsichten wesentlich von Diazoessigester unterscheidet:

1. er ist farblos,
2. er ist gegen Säure und Jod beständig,
3. er reagiert nicht mit Hydroxylamin.

Die später entdeckten Körper[1] formuliert Wolff ebenfalls als Diazoxyde — z. B. dar des Acetessigesters

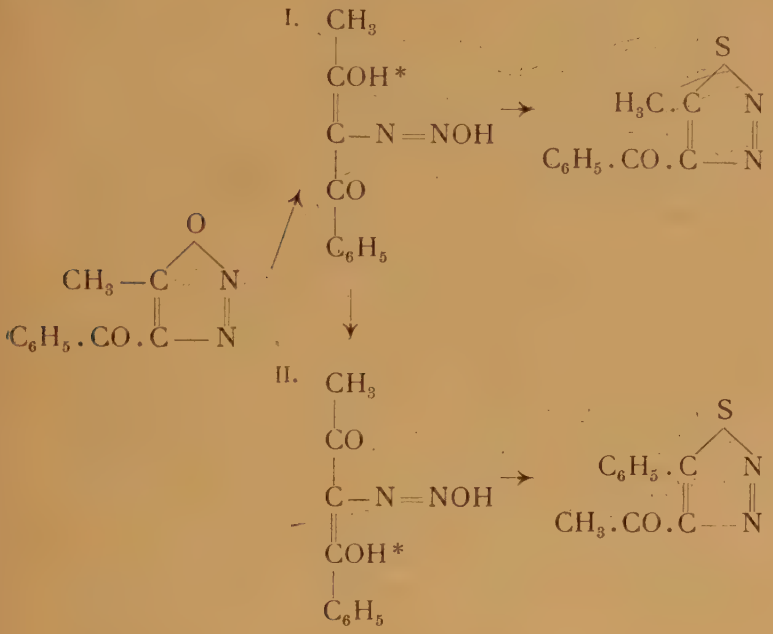


obgleich alle diese Substanzen gelb sind und mit Hydroxylamin reagieren. Daß nun die Farbe gerade für die Formulierung als Derivate des Diazomethans spricht und die relative Beständigkeit wenigstens nicht dagegen, wurde schon oben auseinandergesetzt; letztere teilen die Körper ja mit den Diazocarbonsäureamiden, deren Struktur wohl fast sicher steht. Ein Unterschied besteht nur im Verhalten gegenüber SH_2; während die Diazoncarbonsäureamide durch Schwefelwasserstoff reduziert werden, wird bei den Körpern von Wolff O durch S ersetzt. Sekundär erfolgt dann Ringschluß zum Thiodiazolderivat. Nimmt man nun auch für Wolff's Substanzen Diazoformulierung an, so muß dieses abweichende Verhalten wohl darin begründet liegen, daß diese Körper (übrigens auch der von Wieland) CH_3CO- oder $C_6H_5.CO$-Gruppen besitzen, die im Gegensatz zu CONHR oder COOR das Bestreben zeigen, den Sauerstoff gegen Schwefel auszutauschen[2].

[1] A. 325, 129.

[2] Bei den sogenannten Diazoanhydriden des Benzoyl- und Acetessigesters wird nur bei der CH_3CO und der C_6H_5CO-Gruppe O durch S ersetzt, nicht dagegen bei der Estergruppe. Dementsprechend wird auch nur ein Thiodiazol erhalten. (A. 333, 1.)

Das sogenannte Diazoanhydrid des Benzoylacetons gibt mit SH_2 zwei isomere Thiodiazole. Wolff nimmt erst Aufspaltung des Fünferrings unter Wasseranlagerung an und als Zwischenprodukte zwei isomere Diazosäuren;

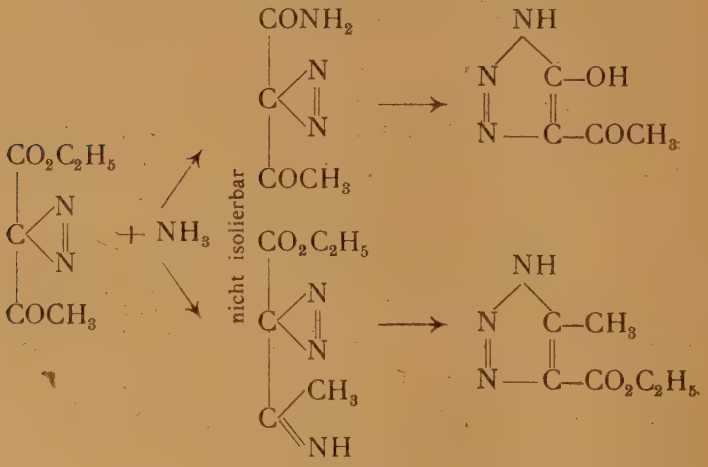


Damit aber II aus dem Diazoxyd entstehen soll, muß man eine Wanderung des Wasserstoffatoms * nach Art der Keto-Enoldesmotropie annehmen, also eine ziemlich umständliche Erklärung. Nimmt man hingegen Diazostruktur an, so kommen beide Isomerien auf ganz natürliche Weise zustande. Bei

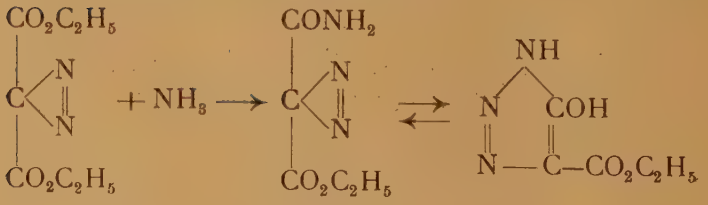
kann selbstverständlich der Schwefel den Sauerstoff der Acetyl- wie der Benzoylgruppe ersetzen, worauf dann der Ringschluß zu den beiden Thiodiazolen erfolgt.

Ähnlich ist es bei dem Verhalten gegen NH_3; hier jedoch tritt die Analogie mit dem Diazomalonester sehr schön hervor:

Diazoacetessigester (Acetessigesterdiazoanhydrid).



Diazomalonester.



Das oben erwähnte Tetronsäure-Diazoanhydrid wird nun von allen diesen Erörterungen nicht berührt; es nimmt vielmehr schon wegen der Farblosigkeit eine Sonderstellung ein. Ob nun vielleicht in diesem einen Fall der Diazoxydring anzunehmen ist, der im annelierten System existenzfähig sein könnte, soll dahingestellt bleiben. Jedenfalls sind aber alle übrigen Substanzen von Wolff wohl als Derivate des Diazomethans anzusehen, deren Gebiet dadurch eine wesentliche Bereicherung erfährt.

Physikalisch-chemisch sind die Bedingungen der Umlagerung Diazokörper-Oxytriazol von Dimroth und seinen Schülern sehr genau untersucht worden[1]. Bei Alkaligegenwart stellt letzteres das stabilere System dar, während beim Schmelzen die Diazoform gebildet wird. Ebenso bildet sich diese in organischen Lösungsmitteln, wobei es bald zu einem Gleichgewicht beider Formen kommt. Besonders zu Gunsten der Diazoform wird dieses durch am 1-Stickstoff sitzende negative Gruppen verschoben, z. B.

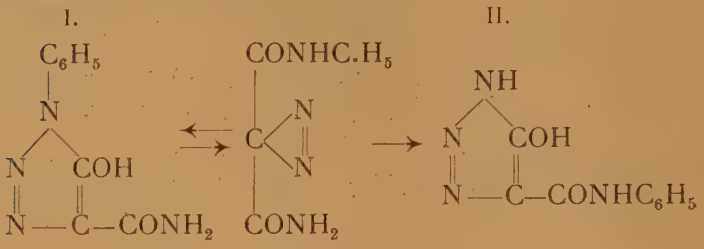
$$C_6H_5,\ C_6H_4.NO_2,\ C_6H_3(NO_2)_2$$

Namentlich letztere wirkt so stark, daß das betreffende Oxytriazol nur als Alkalisalz zu erhalten ist. Der Mononitrokörper ist schon in freiem Zustand zu bekommen, jedoch sehr unbeständig, während sich das Phenyloxytriazol viel langsamer in die Diazoform umlagert. Positive Substituenten begünstigen nun wiederum die Oxytriazole ($CH_3, C_5H_5.CH_2, H$), die in trockenem Zustande durchaus beständig sind und erst im Lösungsmittel zum Teil das neutrale Isomere zurückbilden.

Ob sich bei der Rückumlagerung vielleicht zwei

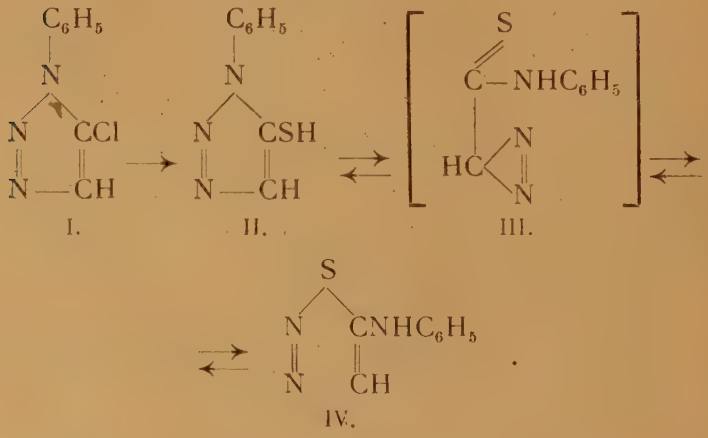
[1] A. 335, 1; 338, 143; 364, 183; 373, 336.

verschiedene Triazole (I und II) bilden könnten, wurde im Fall des Phenyloxytriazolcarbonsäureamids untersucht. Es zeigte sich jedoch, daß bei der Umlagerung, die mit $NaOC_2H_5$ und Pyridin ausgeführt wurde, stets nur die Form I gebildet wurde.

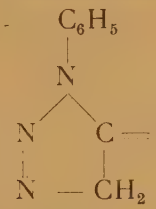


2. Merkaptotriazole und Thiodiazole.

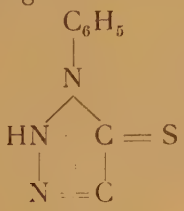
Dimroth und Heß hatten gefunden, daß das 1-Phenyl-5-Merkaptotriazole sich in ein neutrales Isomeres umlagern läßt, und zwar wird merkwürdiger Weise bei der Darstellung aus Phenylchlortriazol und Kaliumsulfhydrat sofort die Neutralform IV erhalten, während man doch das Merkaptan II erwarten sollte.



Erst durch Lösen in Alkali und durch Ausfällen mit HCl bekommt man die saure Form, deren Merkaptancharakter man durch die vorübergehende Färbung mit $FeCl_3$ und die Entfärbung von Jod feststeht. Der Körper ist äußerst unbeständig und verwandelt sich, besonders in feuchtem Zustande, bald in ein schmieriges, gelbes, nach SH_2 riechendes Produkt. Diese Unbeständigkeit ist nun wohl der Grund, weshalb bei der Bildung sofort die Umlagerung in die sehr stabile Neutralform eintritt. Letztere ist offenbar als Thiodiazolderivat zu betrachten, da bei der Analogie der Oxy- und Amidotriazole die Reaktion bei dem Merkaptan keinen andern Verlauf nehmen wird. Heß lehnt nun diese Formulierung ab, mit der Begründung, daß ein solcher Körper basische Eigenschaften besitzen müsse, die er nicht habe. Nun löst sich aber die Substanz in konzentrierter Salzsäure, und ein anderes Kriterium der Basizität gibt es bei diesen Körperklassen nicht, wo selbst die Amine kaum basischen Charakter haben. Ferner verwirft er auch die Formel



da ja der Körper ein Ag- und ein Hg-Salz gibt. Er zieht die Formulierung



vor. Daß in andern Fällen wohl eine solche Keto-Enol-Desmotropie vorkommen kann, zeigen die Arbeiten von Busch[1] und Fromm und Schneider[2] über isomere Thiourazole; hier jedoch liegt gar kein Grund vor, der Formulierung als Thiodiazol eine andere vorzuziehen.

Die Silbersalze der Neutralform und des Merkaptans wurden näher untersucht, ob sie nicht vielleicht identisch seien und sich beide von der sauren Form herleiteten. Das aus alkoholischer Lösung des ersteren mit $AgNO_3$ ausfallende Salz zeigt zwar meist eine gelbliche Farbe, während das andere rein weiß ist. Diese Färbung dürfte jedoch auf Verunreinigung zurückzuführen sein, denn das so stabile Thiodiazol läßt sich selbst bei der größten Vorsicht nicht aus dem Silbersalz mit SH_2 regenerieren; beim Eindunsten der entsilberten Lösung wird vielmehr lediglich eine gelbe Schmiere erhalten, wie sie auch aus dem Merkaptan durch Zersetzung entsteht.

Methylierungsversuche beider Ag-Salze führten zu öligen Produkten, die offenbar identisch sind, da sie mit $PtCl_3$ Doppelsalze von der gleichen Kristallform liefern. Beide Platinsalze zersetzen sich bei ca. 160° allerdings ohne scharfen Schmelzpunkt; Weitermethylieren dagegen führte zu Jodmethylaten, bei denen der Schmelzpunkt die Identität feststellen ließ.

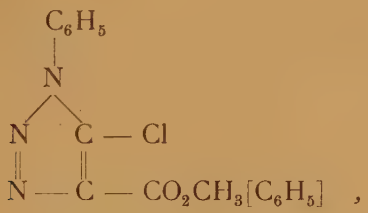
Nach obigen Ausführungen muß man also die Silbersalze als identisch und vom Merkaptan abgeleitet betrachten, und damit fällt auch der letzte Einwand fort, daß sich die Bildung eines Silbersalzes nicht mit der Thiodiazolformel vertragen.

Physikalisch-chemisch läßt sich die Umlagerung

[1] B. 42, 4763.
[2] A. 348, 177.

Merkaptotriazol-Thiodiazol wegen der Zersetzlichkeit des Merkaptans nicht verfolgen. Daß sie tatsächlich in diesem Sinne verlaufen kann, wurde lediglich qualitativ von Heß festgestellt, der nach Erhitzen der sauren Form mit Ligroin im Rohr auf 100° neben viel Zersetzungsprodukt auch einige Kristalle der Neutralform beobachtete.

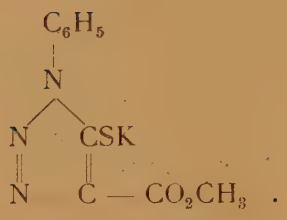
Dies ist nun der einzige Fall, wo die Umlagerung realisiert wurde. Ist dagegen die 4-Stellung durch eine Ester- oder Phenylgruppe besetzt,



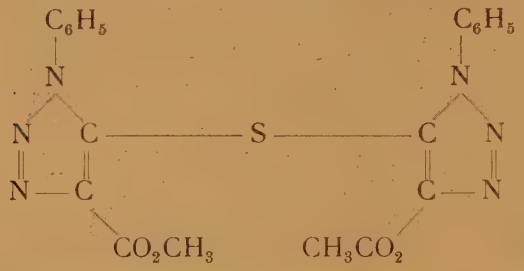
so erhält man bei der Darstellung aus dem Chlorid sofort die Merkaptane, sehr stabile Körper, bei denen sich auf keine Weise eine Umlagerung erzielen läßt. Daß die in 4-Stellung befindlichen Gruppen eine Art sterischer Hinderung dem Schwefel gegenüber ausüben, während sie dies bei dem mehr zum Ringschluß geneigten Stickstoff nicht zu tun vermögen, wäre hier vielleicht als Erklärung anzunehmen.

Die Bildungsgeschwindigkeit der drei geschwefelten Triazole ist nun, trotz der großen Ähnlichkeit der Körper, total verschieden.

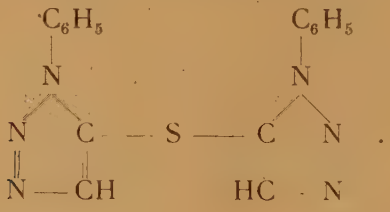
Der Phenylchlortriazolcarbonsäureester setzt sich mit alkoholischem Sulfhydrat am raschesten um; schon nach wenigen Stunden hat sich in der Kälte quantitativ das Merkaptan gebildet, das sich als Kaliumsalz ausscheidet.



In der Wärme verläuft die Umsetzung schon nach einigen Minuten, doch erhält man lediglich das Sulfid:



Die Umsetzung des Phenylchlortriazols zum Thiodiazol IV geht außerordentlich langsam vorwärts, mit alkoholischem Sulfhydrat so sehr, daß dieses durch den Luftsauerstoff oxydiert wird, noch ehe 10 % des Chlortriazols in Reaktion getreten sind. In der Wärme dagegen erhält man selbst im geschlossenen Rohr oder beim Durchleiten von SH_2 lediglich wie oben das Sulfid



Dieser Umstand machte sich auch bei der Verwendung einer wäßrigen Sulfhydratlösung anfangs unangenehm

bemerkbar. Eine ähnliche Beobachtung machen Klason und Carlson bei der Darstellung von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure [1]:

I. $KO_2C.CH_2Cl + KSH = KO_2C.CH_2.SH + KCl$.

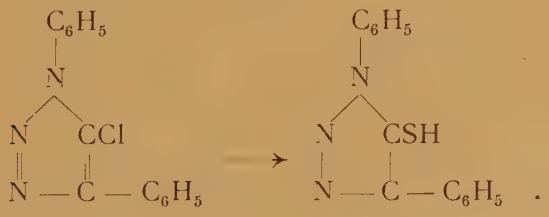
II. $KO_2C.CH_2.SH + KSH = KO_2C.CH_2.SK + SH_2$.

III. $KO_2C.CH_2.SK + Cl.CH_2.CO_2K = (KO_2C.CH_2)_2S + KCl$.

Sie konstatieren, daß die Verdünnung die Bildung des Merkaptans begünstige, des Sulfids zurückdränge. Durch die Verdünnung wird die hydrolytische Spaltung von $KO_2C.CH_2.SK$ bewirkt und eine Weiterbildung im Sinne von Gleichung III verhindert.

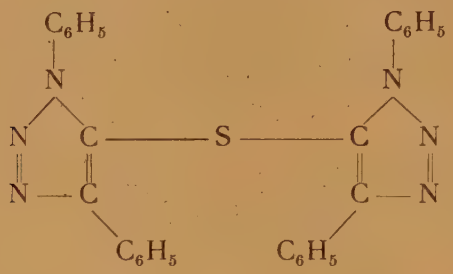
In unserem Fall ließ sich nur eine ganz geringe Beeinflussung durch die Verdünnung konstatieren, während wesentlich bessere Ergebnisse durch Anwendung eines großen Überschusses von Sulfhydrat und gleichzeitiges Sättigen mit SH_2 erzielt wurden. Nach 14-tägigem Stehen unter dem Druck des Schwefelwasserstoffapparats hatten sich fast 70 % der theoretischen Menge an Thiodiazol abgeschieden.

Am schwersten ist das Diphenylchlortriazol mit KSH in Reaktion zu bringen:



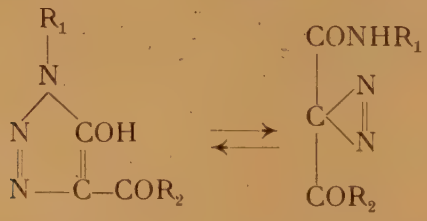
[1] B. 39, 732.

Selbst in der Wärme gelingt dies nicht, wohl aber durch 24-stündiges Erhitzen mit alkoholischen Sulfhydrat im Einschlußrohr, Bedingungen, unter denen die beiden anderen Triazole lediglich Sulfid geliefert hatten. Dieser Körper :



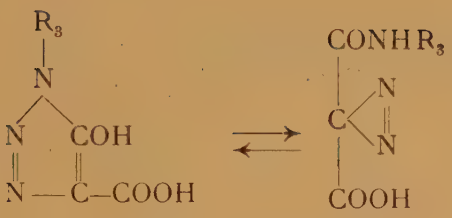
bildete sich hier bei Anwendung eines kleinen Überschusses von KSH auch als Nebenprodukt neben viel Merkaptan, während ein großer Überschuß ausschließlich letzteres entstehen ließ.

Zusammenstellung der Oxy-, Merkapto- und Aminotriazole.

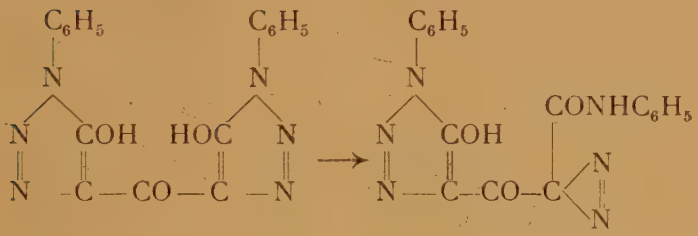


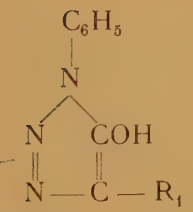
($R_1 = C_6H_5$, $C_6H_4.NO_2$, $C_6H_3(NO_2)_2$, C_6H_4Br , $C_6H_4.CH_3$, $CH_2.C_6H_5$, CH_3 , H)

($R_2 = OC_2H_5$, OCH_3 , NH_2 , CH_3)

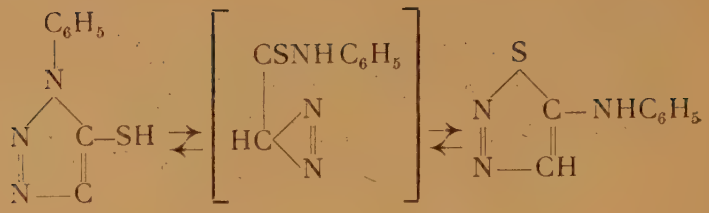


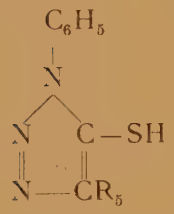
(R$_3$ = C$_6$H$_5$, C$_6$H$_4$. CH$_3$, C$_6$H$_4$. Br)



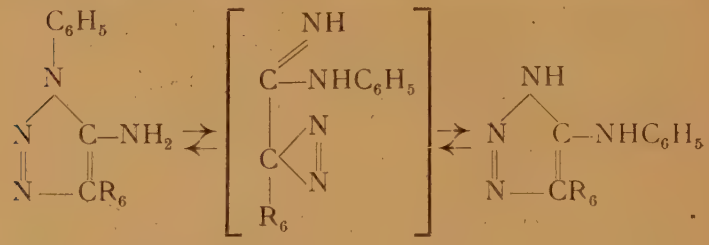


(R$_4$ = H , CH$_3$, C$_6$H$_5$)

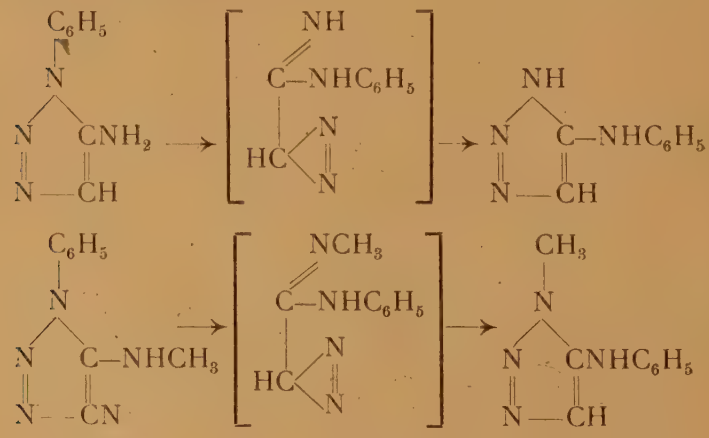




$(R_5 = CO_2CH_3,\ C_6H_5)$

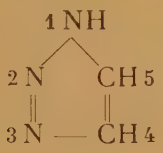


$(R_6 = CO_2CH_3,\ C_6H_5)$

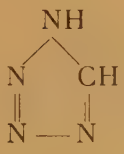


3. Darstellung des 1-2-3-Triazols und des Tetrazols.

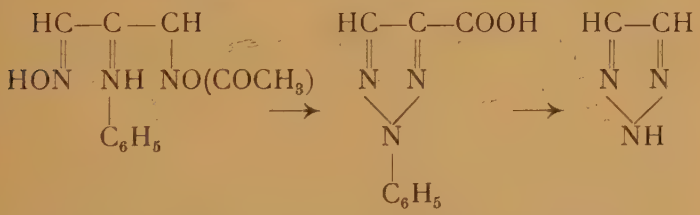
Das freie, vicinale Triazol



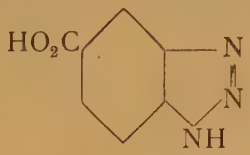
sowie das Tetrazol



sind bisher nur auf sehr umständliche Weise zu erhalten gewesen. Ersteres wurde zuerst von Pechmann[1] bekommen, der, von 2 kg Zitronensäure ausgehend, in vierwöchentlicher Arbeit über das Dinitrosoaceton und das Phenylosotriazol 40–50 g des Körpers darstellte.

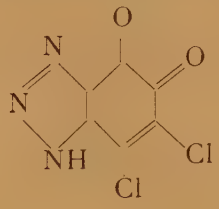


Bladin[2] ging von der Azimidobenzoesäure aus,



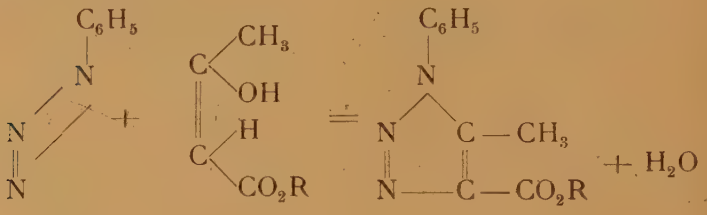
[1] A. 262, 320.
[2] B. 26, 2737.

die durch Oxydation und CO_2-Abspaltung Triazol lieferte, und ein ähnliches Derivat des Azimidobenzols



wurde von Zinke[1] abgebaut; beide Methoden haben jedoch nur historisches Interesse.

Dimroth[2], der die Identität von Pechmanns vermeintlichem Osotriazol mit dem von Bladin nachwies, hatte durch Kondensation von Phenylazid mit Acetessigester den Phenylmethyltriazolcarbonsäureester erhalten,



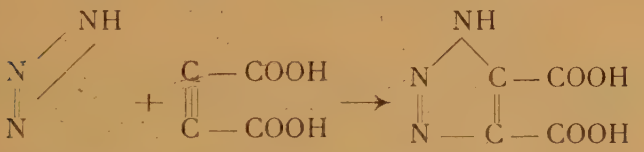
aus dem die Seitenketten durch Oxydation und CO_2-Abspaltung entfernt wurden. Besondere Schwierigkeit machte hier, wie auch bei dem Phenylosotriazol Pechmanns, die Beseitigung der Phenylgruppe, die erst durch Einführung einer Nitrogruppe und Reduzierung dieser zur Amidogruppe der Oxydation zugänglich wurde.

[1] A. 311, 317.
[2] B. 35, 1031.

Diese Methode sowie die Darstellung von Wolff[1] kamen früher allein für das Triazol in Betracht. Letzterer hatte, wie oben erwähnt, durch die Einwirkung von NH_3 auf Diazoacetessigester (Acetessigesterdiazoanhydrid) die phenylfreie Methyltriazolcarbonsäure erhalten.

Erst in neuester Zeit wurden zwei noch vorteilhaftere Darstellungsmethoden aufgefunden. Peratoner[2] hat nämlich Cyan mit Diazomethan zum Cyantriazol kondensiert:

Und Oliveri-Mandalà[3] Stickstoffwasserstoffsäure mit Acetylendicarbonsäure zur Triazoldicarbonsäure:

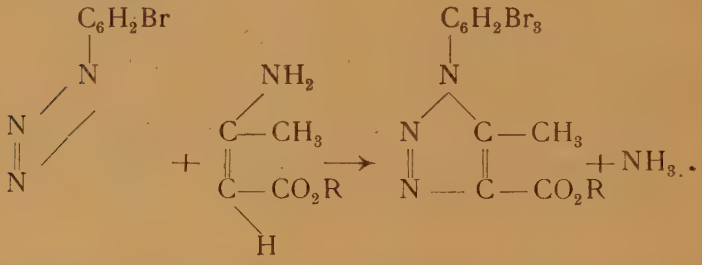


Beide bedürfen also nach der Kondensation nur einer weiteren Operation, um zum Triazol zu gelangen.

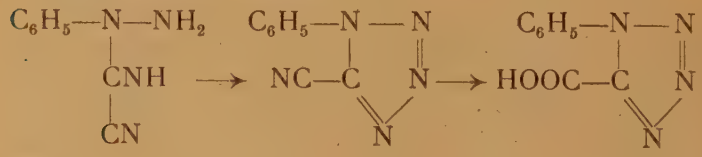
Die Hauptschwierigkeit bei Dimroths Verfahren, nämlich die Beseitigung der Phenylgruppe, wurde nun noch in anderer Weise zu lösen versucht. Nitriert man den Diazomalononilidosäureester[4], so treten zwei NO_2-

[1] A. 325, 152.
[2] Gaz. 38, I, 76.
[3] Atti 19, I, 563.
[4] B. 39, 4390.

Gruppen in den Phenylkern, der sich dann mit alkoholischem Amoniak abspalten läßt. Das sauerstoffreie Phenyltriazol dagegen ließ sich nun in keiner Weise über den Mononitrokörper hinaus nitrieren, und eine Kondensation des Dinitrophenylazids mit dem Acetessigester ließ sich nicht bewerkstelligen. Ebensowenig hatte es Erfolg, bei der Kondensation statt Phenylazid das Tribromphenylazid und statt Acetessigester den Amidocrotonsäureester zu verwenden. Es spaltet sich nicht etwa wie erhofft Tribromanilin ab, sondern unter NH_3-Entwicklung vollzieht sich die Reaktion wie beim Acetessigester:



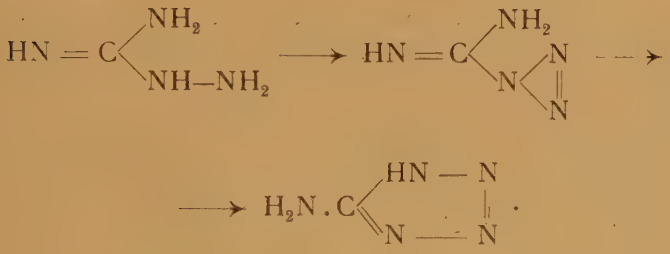
Auch der Weg zur Tetrazoldarstellung war bisher außerordentlich langwierig. Bladin[1], der Entdecker, hatte aus dem Dicyanphenylhydrazin über das Phenyltetrazolcyanid die Phenyltetrazolcarbonsäure erhalten, die er zum Tetrazol abbaute:



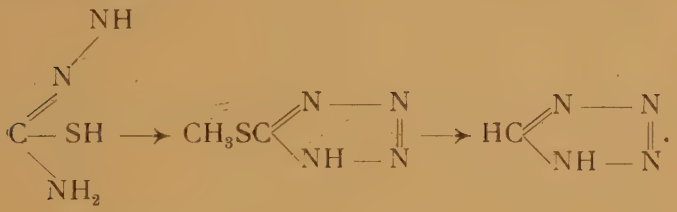
Während der Weg v. Pechmanns und Wedekinds[2]

[1] B. 18, 1544 und 25, 1412.
[2] B. 28, 1693.

über das Oxydiphenyltetrazoliumbetain weniger in Betracht kam, war der von Thiele[1] aus dem Amidoguanidin über das Amidotetrazol früher der empfehlenswerteste :

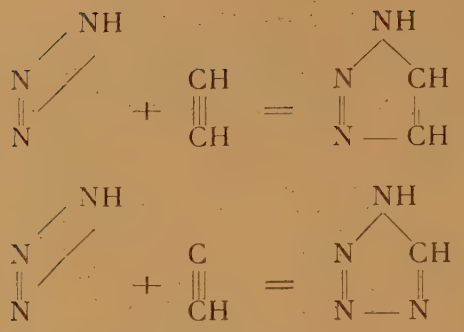


Von neueren Methoden haben die von Marckwald[2] kaum irgend welche Bedeutung, wohl aber die von Freund und Paradies[3], die vom Methylthiosemicarbazid ausgingen :



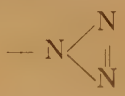
Es gelang nun schließlich, beide Heterocyklen, das Triazol wie das Tetrazol, auf einfache Weise, frei von Seitenketten zu synthetisieren, indem wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure mit Acetylen einerseits und mit Blausäure andererseits im Einschlußrohr in Reaktion gebracht wurde :

[1] A. 287, 233.
[2] B. 33, 1893 und 36, 1115.
[3] B. 34, 3160.

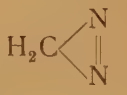


Die Triazoldarstellung liefert nun, namentlich, da der geringe Fassungsraum des Einschlußrohres nur eine kleine Acetylenmenge in Anwendung zu bringen erlaubt, quantitativ nicht besonders günstige Resultate; sie teilt diesen Nachteil aber mit anderen Synthesen, vor denen sie wenigstens den geringen Zeitaufwand voraus hat. Durch Anwendung eines Autoklaven dürften sich übrigens auch quantitativ bessere Resultate erzielen lassen. Bei dem Tetrazol dagegen verläuft die Synthese, die ja auch den Vorteil nicht gasförmigen Ausgangsmaterials hat, so glatt, daß diese Methode allen anderen weitaus vorzuziehen ist.

Diese Kondensationen geben auch bemerkenswerte Aufschlüsse über das Verhalten des Ringsystems



im Vergleich zu dem ähnlich gebauten, doch reaktionsfähigeren

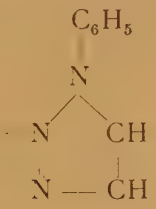


Als Vergleichungsobjekt ist hier die Kondensation von

v. Pechmann [1] zu erwähnen, der Diazomethan mit Acetylen zu Pyrazol vereinigte :

Diese Reaktion erfolgt außerordentlich leicht, schon bei 0° in ätherischer Lösung, und noch lebhafter reagiert Diazoessigester mit Acetylendicarbonsäureester [2].

Der Azidring ist nun bei weitem nicht so reaktionsfähig ; die Stickstoffwasserstoffsäure mußte mit dem in Aceton gelösten Acetylen 70 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt werden, damit Vereinigung eintrat. Ebenso kondensierte sich das Phenylazid mit dem Acetylen erst bei 100° im Rohr zum 1-Phenyltriazol [3] :



eine Reaktion, die jedoch schon in 40 Stunden quantitativ verläuft. Beim bloßen Durchleiten des Gases durch das auf 80° erhitzte Azid, mit oder ohne Aceton,

[1] B. 31, 2950.

[2] B. 22, 842.

[3] Schon früher war Phenylazid mit Phenylpropiolsäureester und mit Acetylendicarbonsäureester zur Phenyltriazoldicarbonsäure kondensiert worden (Michael, Luehn, Higbee. Am. Ch. J. 20, 377), und gleichzeitig mit vorliegender Arbeit hat Oliveri-Mandalà letzteren mit der Stickstoffwasserstoffsäure zur Triazoldicarbonsäure vereinigt. (Vergl. oben.)

läßt sich wohl auch die Bildung von etwas Phenyltriazol nachweisen, doch erfolgt diese ganz außerordentlich langsam.

Eine ähnliche Kondensation von Acetylen mit Carbaminsäureazid führte nicht, wie erhofft, zu Triazolderivaten, sondern durch Reagieren des Acetons zu einem komplizierteren Produkt.

Diazomethan lagert sich sogar an Äthylen [1] und seine Derivate, z. B. Zimmtsäureester [2] zu Pyrazolinen an, das Phenylazid dagegen zeigte sich der doppelten Bindung gegenüber nicht reaktionsfähig ; es ließ sich weder mit Zimmtsäureester noch mit dem sonst so leicht reagierenden Diphenylketen kondensieren.

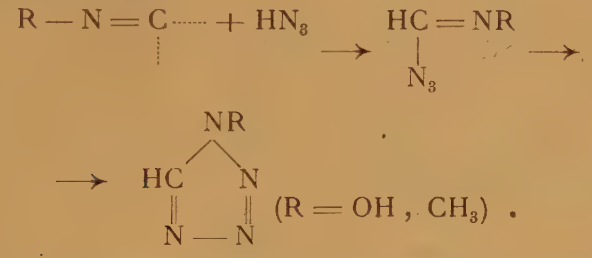
Gegenüber der Blausäure wirkt nun das Diazomethan lediglich methylierend, man erhält Carbylamin und Acetonitril [3] ; wohl aber kommt man zu Triazolderivaten, wenn man das Diazomethan mit Cyan, Chlorcyan, Bromcyan oder Cyanameisensäureester [4] reagieren läßt :

Je nach den Mengenverhältnissen erhält man im ersten Fall Cyantriazol oder durch Weitermethylieren Methylcyantriazol. Stickstoffwasserstoffsäure reagiert nun recht gut mit Cyanwasserstoff ; allerdings ist auch hier 3–4-tägiges Erhitzen im Rohr notwendig, jedoch

[1] Gaz. 36, I, 618.
[2] B. 17, 1888 und Gaz. 40, I, 117.
[3] B. 28, 857 und Gaz. 38, I, 102.
[4] Gaz. 38, I, 76 und 40, I, 120.

erfolgt die Vereinigung fast quantitativ. Hingegen addiert sich das mit Acetylen so viel leichter reagierende Phenylazid weder an CN noch an HCN.

Dieses verschiedenartige Verhalten läßt sich nun verstehen, wenn man einen Reaktionsverlauf annimmt, dem auch Palazzo und Oliveri-Mandalà [1] in analogen Fällen den Vorzug geben. Ersterer hat die Stickstoffwasserstoffsäure mit der Knallsäure zum N-Oxytetrazol vereinigt.



Die italienischen Forscher nehmen hierbei an, daß sich zuerst N_3H an den zweiwertigen Kohlenstoff addiere und der Bildung eines dem Formimidchlorid

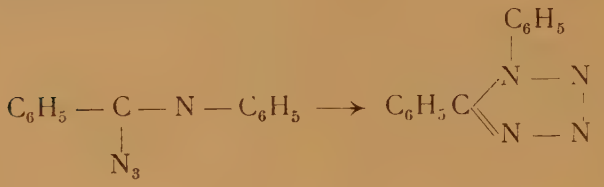
analogen hypothetischen Zwischenproduktes, das sich dann zum Tetrazol umlagert.

Thiele [2] hat dieses Produkt in einem Fall wirklich erhalten, nämlich in Gestalt des Carbamidimidazids, das sich zum Amidotetrazol umlagern läßt:

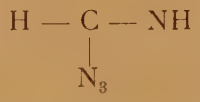
[1] Atti 19, I, 218, 228.

[2] A. 270, 1.

Als weitere Stütze dieser Ansicht ist auch eine Arbeit von Schroeter[1] anzuführen, der Benzenylphenylimidchlorid mit NaN_3 umsetzte. Notwendigerweise muß auch hier ein Azid als Zwischenstufe angenommen werden, das sich aber sofort zum Diphenyltetrazol umlagert:



Es ist also sicher anzunehmen, daß auch unsere Kondensation sich unter intermediärer Bildung von Formimidazid



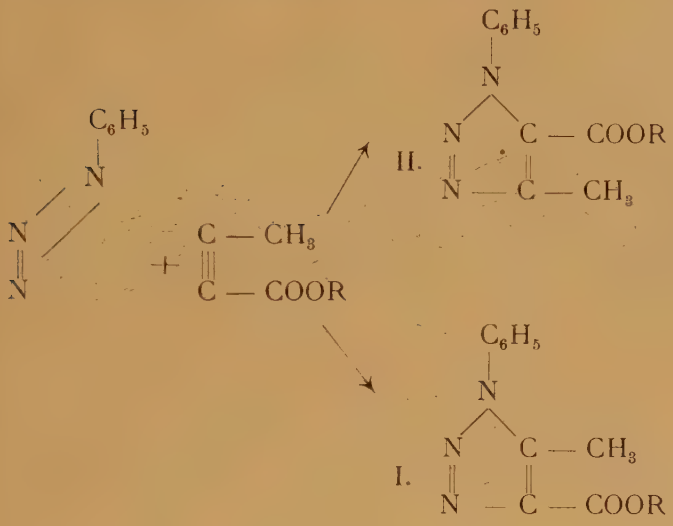
vollzieht. Dies erklärt nun auch das Versagen der Reaktion beim Phenylazid, da ja ein Abdissocieren der Phenylgruppe ausgeschlossen ist.

Auch bei der Triazolkondensation könnte man ja intermediär die Bildung eines Vinylazids annehmen, doch bliebe dann die Reaktion von Phenylazid mit Acetylen unverständlich; in diesem Fall vollzieht sich einfach der Ringschluß ohne Zwischenprodukt.

Bei substituierten Acetylenen läßt nun die Theorie zwei Möglichkeiten der Addition voraussehen, und tatsächlich wurden bei der Kondensation von Phenylazid mit Tetrolsäureester im Rohr zwei isomere Carbon-

[1] B. 42, 3359; vergl. auch Forster, J. chem. Soc. 95, 183 und Wieland, B. 42, 4199.

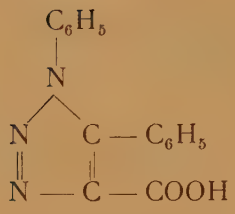
säuren von verschiedenem Schmelzpunkt und verschiedener Löslichkeit erhalten:



Da sich die niederer schmelzende Säure I mit der bereits bekannten 5-Methyl-4-Carbonsäure als identisch erwies, so mußte der anderen die Konstitution der 4-Methyl-5-Carbonsäure II zukommen.

Hingegen wurde bei der oben erwähnten Kondensation nach Michael[1] von Phenylazid mit Phenylpropiolsäureester stets nur ein einheitliches Produkt vom Schmelzpunkt 183° erhalten. Die Phenylgruppe übt also offenbar eine dirigierende Wirkung aus. Dimroth und Letsche[2] hatten zwar aus Phenylazid und Benzoylessigester eine Säure von anderem Schmelzpunkt (164–165°) erhalten.

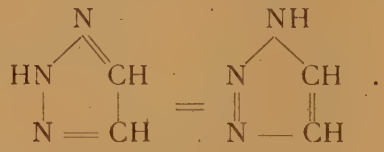
[1] Am. Chem. J. 20, 377,
[2] B. 35, 4046.



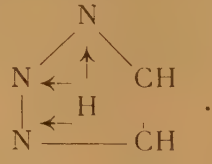
Als das Präparat jedoch nach einigen Jahren auf seinen Schmelzpunkt hin nochmals untersucht wurde, erwies sich dieser als identisch mit dem von Michael gefundenen (183°). Da außerdem die Kristalle trüb geworden waren, so liegt Dimorphie und nicht Isomorphie vor.

4. Methylierung des 1-2-3-Triazols.

Das von v. Pechmann erhaltene Triazol (Osotriazol), sowie das von Bladin dargestellte wurden ursprünglich für verschiedene Körper gehalten, bis Dimroth[1] ihre Identität nachwies:



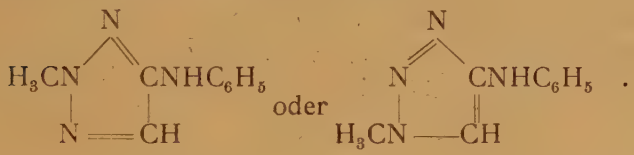
Das Triazol gehört somit in die Reihe der tautomeren Substanzen; da man dem Wasserstoffatom keinen bestimmten Platz zuweisen kann, so ziehen manche Forscher sogar folgende Schreibweise vor:



[1] B. 35, 1038.

Durch eine Alkylierung läßt sich nun feststellen, an welchem Platze sich der Wasserstoff vorzugsweise betätigt.

Beim vicinalen Triazol sind Versuche in dieser Richtung von Marshall und Heß [1] angestellt worden, und zwar beim Anilidotriazol. Durch Kondensation hatten sie das am 1-Stickstoff methylierte Anilidotriazol erhalten (Schmelzpunkt 172°) während sie durch Methylieren mit Methylsulfat oder des Ag-Salzes mit Jodmethyl ein Isomeres vom Schmelzpunkt 198° bekamen. Die Substitution durch CH_3 kann nun in der 2- wie in der 3-Stellung eingetreten sein.



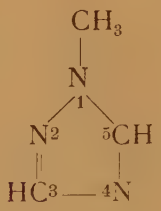
Heß nimmt die Formulierung I als die wahrscheinliche an, wegen der Analogie mit einem Pyrazolderivat. Ich jedoch möchte wegen der beim freien Triazol und dem Cyantriazol gemachten Beobachtungen der II. den Vorzug geben.

Mit Diazomethan hatte nun Heß noch ein weiteres auffallend nieder schmelzendes Isomeres erhalten, das dann vielleicht als Osotriazol I zu formulieren wäre; mit Sicherheit aber wurde jedenfalls die Bildung von 2-(Oso)Triazolen bei der Methylierung nicht bewiesen.

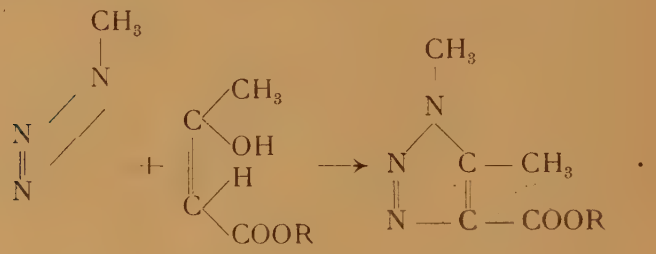
Bei der Methylierung des freien Triazols sind nun die Versuchsergebnisse durchaus eindeutig. Man hätte eventuell erwarten können, daß ein Methylosotriazol entstände, da dieses ein symmetrisches Gebilde dar-

[1] F. Hess, Diss. München, 1909.

stellen würde, allein dies ist nicht der Fall, wie ja auch beim 1-2-4-Triazol die CH_3-Gruppe in die 1- oder 2-Stellung tritt [1].



Um ein sicheres Vergleichsobjekt zu haben, wurde das 1-Methyl-1-2-3-Triazol synthetisch pergestellt. Methylazid wurde im Einschlußrohr mit Acetessigester zum 1-5-Dimethyltriazol-4-Carbonsäureester kondensiert:

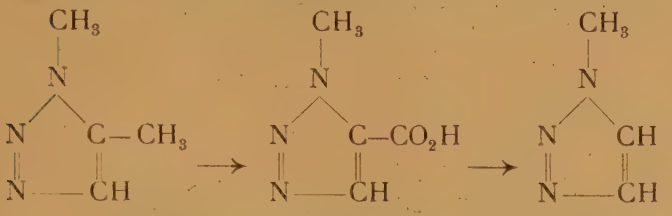


Daß die Reaktion so verläuft und nicht etwa zum Osotriazol führt, steht durch die Analogie mit dem durch Kondensation erhaltenen 1-Phenyltriazol sicher, dessen isomeres 2-(Oso)Phenyltriazol ebenfalls bekannt ist.

Nach Verseifen und CO_2-Abspaltung wird das 1-5-Dimethyltriazol erhalten, aus dem durch Oxydation mit

[1] Gaz. 35, I, 373.

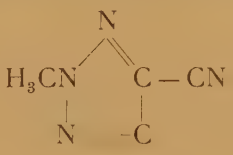
Permanganat und abermalige CO_2-Abspaltung das 1-Methyltriazol hervorgeht:



I.

Um nun die Schmelzpunkte vergleichen zu können, wurde dieser erst bei 12,5° erstarrende Körper in das schön kristallisierende Golddoppelsalz (Schmelzp. 160°) übergeführt; genau das gleiche Au-Doppelsalz lieferte das Methyltriazol, das durch Methylieren des Triazols mit Diazomethan oder des Triazolsilbers mit JCH_3 erhalten worden war.

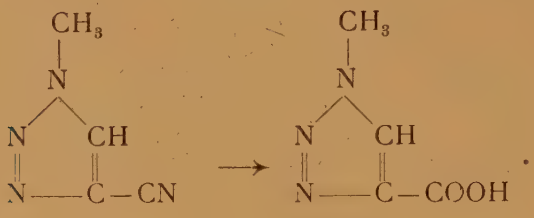
Nicht im Einklang hiermit schien eine Arbeit Peratoners[1] zu stehen, welcher aus Diazomethan und Cyan das Nitril einer Methyltriazolcarbonsäure erhalten hatte, der er die Konstitution als Osotriazol



zuschrieb. Diese Säure ist nun tatsächlich von der oben beschriebenen 1-Methyl-5-Carbonsäure I verschieden, sowohl im Schmelzpunkt als auch in der Beständigkeit, da sie im Vakuum unzersetzt destilliert. Es bestand nun aber noch eine andere Möglichkeit der Formulie-

[1] Gaz. 38, I, 76.

rung, daß nämlich bei der Methylierung statt des 1-Methyl-5-Cyantriazols, das zu unserer Säure hätte führen müssen, das 1-Methyl-4-Cyantriazol entstanden war:



II.

In diesem Fall mußte durch Verseifen eine von der unseren verschiedene 1-Methyl-4-Carbonsäure II entstehen, die aber dann durch CO_2-Abspaltung ebenfalls das 1-Methyltriazol liefern mußte.

Diese Vermutung bestätigte sich; denn es gelang, wenn auch nicht quantitativ [1], CO_2 abzuspalten und das 1-Methyltriazol durch das Au-Salz zu identifizieren.

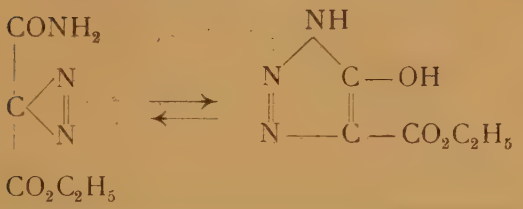
Auf Grund obiger Untersuchungen ergibt sich also, daß weder das Cyantriazol noch das freie Triazol an dem mittleren Stickstoffatom methyliert wird.

[1] Dimroth machte die Beobachtung (B. 35, 1030), daß die in 5-Stellung durch COOH substituierten Phenyltriazole leichter als die 4-Carbonsäuren CO_2 abspalten.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I.

1. Umwandlung des Diazomalonaminsäureäthylesters in Oxytriazolcarbonsäureäthylester,



0,5 g des von Piloty und Neresheimer [1] aus Diazomalonester und Ammoniak dargestellten Präparates (Schmelzpunkt 143°) wurden mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Natriumäthylatlösung versetzt, wobei ein gallertartiges Natriumsalz ausfiel. Da sich dieses jedoch nicht quantitativ abschied, wurde die Lösung im Vakuum verdunstet, mit Salzsäure versetzt und nochmals eingedunstet. Den Rückstand extrahierte man mit Alkohol, verdampfte die Lösung bei Zimmertemperatur und kristallisierte den so erhaltenen Oxytriazolcarbonsäureäthylester aus wenig Wasser um. Bei langsamer Kristallisation scheidet er sich in derben, harten, farblosen Kristallen ab, die sich leicht in Alkohol und heißem Wasser lösen, etwas schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther, kaum in Benzol. Der

[1] J. Neresheimer, Diss. München, 1908.

Körper gibt Eisenchloridreaktion und reagiert sauer, stimmt also in allen Eigenschaften mit dem analogen Methylester [1] überein.

Der Schmelzpunkt liegt bei 130°; beim Schmelzen lagert sich der Ester wieder in die Diazoverbindung um, die dann nach dem Erstarren den Schmelzpunkt 143° zeigte.

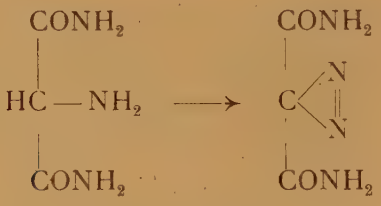
Analyse:

0,1044 g Substanz: 25,6 ccm Stickstoff (20°, 717 mm).

$C_5H_7O_3N_3$:

Berechnet: N 26,80 %
Gefunden: 26,95 %.

2. Darstellung von Diazomalonamid aus Aminomalonamid,

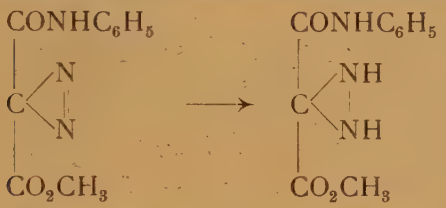


1,17 g Aminomalonamidchlorhydrat (dargestellt durch Auflösen von Aminomalonamid in HCL und Fällen mit Alkohol und Äther) wurden in Wasser gelöst und 0,63 g $NaNO_2$ hinzugegeben; dann wurde mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und bei 0° über Nacht stehen gelassen. (Auch einstündiges Erwärmen auf 40° führt zum Ziel.) Beim Eindunsten der Lösung im Exsiccator schieden sich prächtige,

[1] B. 39, 4390.

lange, gelbe Prismen ab, die aus Alkohol-Benzol umkristallisiert wurden. Ausbeute : 0,5 g. Der Körper stimmt im Schmelzpunkt (175°, Mischprobe), Farbe, Kristallform, Löslichkeit mit dem aus Oxytriazolcarbonsäureamid [1] durch Umlagern erhaltenen Produkt überein.

3. Reduktion des Diazomalonanilidosäureesters,



5 g Ester wurden in Alkohol gelöst und bei 0° 15 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Schon während dieser Operation scheidet sich ein Teil des Reaktionsproduktes, mit Schwefel gemengt, aus. Die Lösung wird eingedunstet und der Rückstand zur Entfernung des Schwefels mit wenig Schwefelkohlenstoff gewaschen, sodann aus heißem Wasser umkristallisiert, aus dem das Produkt beim Abkühlen in farblosen, prachtvoll flimmernden Nädelchen ausfällt. Ausbeute 3,9 g. Es ist sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser und in Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Der Schmelzpunkt ist nicht ganz scharf, er liegt bei 130–131°.

Analyse :

0,2040 g Substanz : 0,4069 g CO_2 und 0,0924 g H_2O
0,1237 g Substanz : 21,9 ccm N (22°, 717 mm).

[1] A. 373, 356.

$C_{10}H_{11}O_3N_3$:

Berechnet :	C 54,25 %	H 5,01 %	N 19,04 %
Gefunden :	C 54,40 %	H 5,07 %	N 19,33 %

Der Hydrazomalonanilidosäureester entfärbt Jod nicht, wird aber durch Quecksilberoxyd in der Wärme zur Diazoverbindung oxydiert. 0,2 g wurden in kochendem Wasser gelöst und überschüssiges Quecksilberoxyd zugegeben. Nach dem Erkalten filtrierte man den Niederschlag ab und zog ihn zweimal mit heißem Alkohol aus. Beim Eindunsten hinterblieben 0,12 g des Diazomalonanilidosäureesters vom Schmelzp. 83° in reinem Zustand.

Spaltung des Reduktionsproduktes.

0,5 g wurden einige Minuten mit 50 ccm 10 %-iger Salzsäure gekocht. Beim Eindunsten der Flüssigkeit schieden sich 1,3 g Hydrazinchlorhydrat (88 % der Theorie) ab, das durch den Schmelzpunkt 198° und die Überführung in Benzalazin identifiziert wurde.

Spaltung des Diazomalonanilidosäureesters.

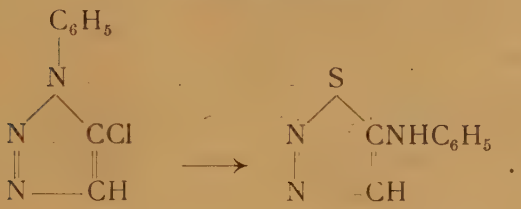
Während der Ester beim Erhitzen für sich erst über 150° langsame Gasentwicklung setzt, tritt die Zersetzung bei Gegenwart von Kupferbronze schon kurz oberhalb des Schmelzpunktes (83°) ein und wird bei 130° außerordentlich stürmisch.

0,2316 g wurden mit Kupferbronze gemischt, in einem mit dem Azotometer verbundenen Reagenzglas im Paraffinbad bis zur Beendigung der Zersetzung auf 120–130° erhitzt und nach dem Abkühlen auf die Anfangstemperatur die Volumvermehrung abgelesen.

Man erhielt 27,0 ccm Stickgas bei 18° und 719 mm Druck, entsprechend 12,67 % Stickstoff. Berechnet für 2 Atome 12,69 %.

II.

1. 5-Anilidothiodiazol,



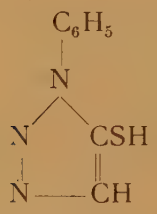
Das zur Darstellung benötigte 1-Phenyl-5-Chlortriazol wurde nach den Angaben von Dimroth und Heß [1] dargestellt, mit der Abänderung, daß der Phenylchlortriazolcarbonsäureester (30 g) mit 400 ccm 1,5 %-iger wäßriger Kalilauge verseift wurde. Nach halbstündigem Schütteln trat Lösung ein; es wurde filtriert (geringfügiger Geruch nach Isonitril) und die Säure mit HCl ausgefällt. Wie bei der alkoholischen Verseifung wurden auch hier 23 g erhalten, doch offenbar in reinerem Zustand, da durch CO_2-Abspaltung 18 statt 13 g Phenylchlortriazol erhalten wurden.

Das Phenylchlortriazol (10 g) wurde nach den Angaben von Heß mit 30 ccm 22 %-iger wäßriger Natriumsulfhydrat-Lösung umgesetzt. Da jedoch nur 2,85 g Anilidothiodiazol erhalten wurden, und das Phenyltriazolsulfid (Schmelzpunkt 112°) das Hauptprodukt bildete, so wurde die Darstellung modifiziert. Arbeiten in absolut alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur

[1] A. 364, 212.

verhindert zwar die Bildung von Sulfid, die Reaktion ist aber sehr träge und kommt bald durch die Oxydation des Sulfhydrats (Thiosulfat) zum Stillstand. Alkoholisch im Einschlußrohr bei 100° oder unter Einleiten von SH_2 auf dem Wasserbade lieferte stets nur Sulfid. Dagegen wurde die Ausbeute sowohl durch Anwendung verdünnterer wäßriger Sulfhydratlösung (auf 10 g Substanz 60 ccm 11 %-iger Lösung) als namentlich durch einen größeren Überschuß von konzentriertem Sulfhydrat (60 ccm 22 %-iger Lösung) und 14-tägiges Stehenlassen unter dem Druck des Schwefelwasserstoffapparates erheblich verbessert. Im ersten Falle wurden aus 10 g Chlortriazol 3,5 g, in letzterem 7,1 g Thiodiazol erhalten.

2. 1-Phenyltriazolmerkaptan,



Zu der Beschreibung dieses von Heß aus dem Thiodiazol mit Alkali erhaltenen Körpers ist nur noch hinzuzufügen, daß er außerordentlich unbeständig ist und sich besonders in feuchtem Zustande in eine gelbe, schmierige, nach SH_2 riechende Masse verwandelt. Bei dem Versuch, das Disulfid mit Jod darzustellen, wird offenbar das gleiche Produkt bekommen, ohne daß sich daraus ein kristallisierter Körper erhalten läßt. Die Merkaptannatur wurde außer durch die Entfärbung von Jod dadurch bewiesen, daß das Merkaptotriazol

selbst mit dem undissociierten Cyanquecksilber einen Niederschlag liefert, was bei dem Thiodiazol nicht der Fall ist.

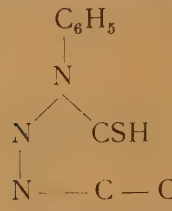
3. Untersuchung und Methylierung der Silbersalze.

Phenylmerkaptotriazol und Thiodiazolanilid liefern beide in alkoholischer Lösung Silbersalze. Die Farbe des aus ersterem erhaltenen ist rein weiß, des anderen meist gelblich. Trotzdem leiten sich wohl beide Salze vom Merkaptan ab, denn das Salz des Thiodiazols liefert beim Umsetzen mit SH_2 in der Kälte und vorsichtigem Eindunsten nicht das sehr stabile Thiodiazol (Schmelzpunkt 173°), sondern eine gelbe Schmiere, wie sie durch Zersetzung des Merkaptans entsteht.

Auch die Methylierung machte die Identität der Silbersalze wahrscheinlich. Je eine Portion beider Salze wurde mit der äquivalenten Menge JCH_3 in Ätherlösung durch 12-stündiges Erhitzen auf 70° im Rohr methyliert. In beiden Fällen wurde ein Öl von gleichem Aussehen erhalten, aus dem durch Versetzen mit Platinchlorid 2 krystallisierte Doppelsalze entstanden. Das Umkrystallisieren beider gelingt jedoch nicht. Aus Alkohol + Aceton + HCl scheidet sich nur ein farbloses, flockiges Produkt ab (offenbar durch Spaltung und Oxydation gebildet, denn aus der Lösung lassen sich die Öle wieder mit Zinkstaub regenerieren). Unter dem Mikroskop zeigen beide Doppelsalze die gleiche Krystallform (flache Nädelchen). Beide zersetzen sich ohne eigentlichen Schmelzpunkt bei 165–170°.

Bei der Weitermethylierung mit JCH_3 wurde in beiden Fällen das gleiche Jodmethylat erhalten. (Identifizierung durch den Schmelzpunkt 177–178°).

4. 1-Phenyl-5-Merkaptotriazol-4-Carbonsäureester,



Phenylchlortriazolcarbonsäureester setzt sich mit alkoholischem 20 %-igem Kaliumsulfhydrat (etwas über 2 Mol.) binnen weniger Stunden vollständig um. Es scheiden sich Kristallrosetten eines Kaliumsalzes aus, das, in Wasser gelöst, beim Ansäuern das Merkaptan liefert. Die alkoholische Mutterlauge wurde in der Kälte eingedunstet und durch Aufnehmen mit Wasser und Ansäuern noch eine beträchtliche Menge Merkaptan gewonnen. Ausbeute fast quantitativ.

Der Körper bildet, aus Alkohol umkristallisiert, farblose flache Nädelchen vom Schmelzpunkt 89°, die sich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin lösen, ebenso in konzentrierter HCl, in kalter Lauge und in warmer Soda. Der Körper ist schwer löslich in heißem Wasser. Er entfärbt Jod, und die alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelgrüne Färbung, die beim Umschütteln sofort verschwindet.

Eine Umlagerung in ein Thiodiazol wurde weder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (bis 160°, wo Zersetzung beginnt), noch durch Ligroin bei 100° oder Benzol bei 160° im Rohr erzielt ; neben viel Zersetzungsprodukt wurde noch das unveränderte Merkaptan vorgefunden.

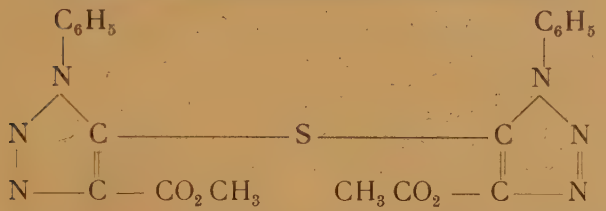
Analyse :

0,1578 g Substanz : 0,2941 g CO_2 0,0538 g H_2O
0,2103 g Substanz : 0,2135 g $BaSO_4$

$C_{10}H_9O_2N_3S$:

Berechnet : C 51,01 % H 3,86 % N 17,90 % S 13,63 %
Gefunden : C 50,83 % H 3,81 % N 17,85 % S 13,94 %

5. Sulfid des Phenyltriazolcarbonsäureesters,



In der Hitze entsteht aus Chlortriazolcarbonsäureester lediglich das Sulfid, das, aus Alkohol umkristallisiert, schöne, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 176° (unter beginnender Zersetzung) liefert. Der Körper löst sich in Alkohol und Benzol, kaum in Äther, gar nicht in Wasser und konzentrierter Salzsäure, besitzt also im Gegensatz zu fast sämtlichen anderen Triazolderivaten gar keine basischen Eigenschaften.

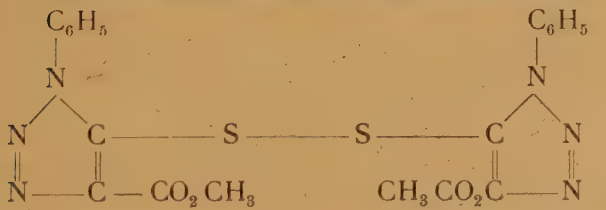
Analyse :

0,1447 g Substanz : 0,0746 g $BaSO_4$

$C_{20}H_{16}O_4N_6S$:

Berechnet : S 7,35 %
Gefunden : S 7,08 %

6. Disulfid des Phenyltriazolcarbonsäureesters,



Das Merkaptan wurde in Lauge gelöst, mit HCl neu-

tralisiert und so lange Jod in Jodkalium zugegeben, als noch ein Niederschlag entstand. Das Disulfid (Ausbeute 75 %) wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 174°. Es löst sich in heißem Alkohol, Benzol und starker Salzsäure, sehr schwer in kaltem Alkohol, kaum in Äther, gar nicht in Wasser.

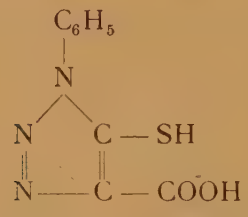
Analyse :

0,1701 g Substanz : 0,3181 g CO_2 und 0,0525 g H_2O
0,1518 g Substanz : 25 ccm N (18°, 704 mm)
0,2169 g Substanz : 0,2160 g $BaSO_4$

$C_{20}H_{16}O_4N_6S_2$:

Berechnet : C 51,23 % H 3,41 % N 17,98 % S 13,69 %
Gefunden : C 51,00 % H 3,45 % N 17,90 % S 13,67 %

7. 1-Phenyl-5-Merkaptotriazol-4-Carbonsäure,



10 g Phenylmerkaptotriazolcarbonsäuremethylester wurden mit etwas über 2 Mol. Kalilauge bis zur Lösung geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Da beim Ansäuern hauptsächlich saures Salz ausfällt, so wurde genau mit Salzsäure neutralisiert und mit $BaCl_2$ gefällt. Das ausfallende amorphe Bariumsalz wurde abgesaugt und, da es sich nicht auswaschen läßt, noch einmal Wasser suspendiert und abermals abgesaugt. Dann wurde das Salz auf dem Wasserbade mit verdünntem

Alkohol und einem ganz geringen Überschuß H_2SO_4 (Tüpfelprobe) versetzt. Als am Boden nur mehr schweres Bariumsulfat zu bemerken war, wurde filtriert. Beim Erkalten kristallisiert die Carbonsäure in etwas gelblichen, lanzettförmigen Blättchen aus, die ohne scharfen Schmelzpunkt sich bei 170–172° zersetzen. Sie löst sich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Benzol, wenig in Äther; sie liefert ein graugrünes Kupfersalz, ein weißes, in NH_3 lösliches Silbersalz und ein braunrotes Ferrisalz. Ausbeute: 5,7 g.

Versuche, durch CO_2 Abspaltung zu dem carboxylfreien Merkaptan zu gelangen, hatten keinen Erfolg; beim Erhitzen auf 160° und mit Wasser im Rohr auf 120° erfolgte lediglich Zersetzung. Auch die auf analoge Weise aus dem Disulfid dargestellte Säure verhielt sich ebenso.

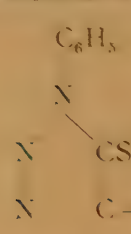
Analyse:

0,1682 g Substanz: 0,3000 g CO_2 und 0,0512 g H_2O
0,1437 g Substanz: 25 ccm N (15°, 711 mm)
0,1975 g Substanz: 0,2087 g $BaSO_4$

$C_9H_7O_2N_3S$:

Berechnet: C 48,82% H 3,19% N 19,04% S 14,49%
Gefunden: C 48,64% H 3,41% N 19,29% S 14,51%

8. 1-4-Diphenyl-5-Merkaptotriazol.



Das nach Vorschrift von Dimroth[1] dargestellte Diphenylchlortriazol reagiert nur sehr schwer mit Kaliumsulfhydrat. Selbst auf dem Wasserbad findet keine Umsetzung statt, sondern erst im Einschlußrohr bei 100°. 2,6 g Chlorid wurden mit 40 ccm alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung 24 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Von einigen ausgeschiedenen Kristallen (0,4 g Sulfid) wurde abfiltriert, mit Wasser versetzt, abermals von einer geringfügigen Trübung abfiltriert und der Alkohol zum größten Teil verjagt. Beim Ansäuern fiel das Diphenylmerkaptotriazol als weißer Niederschlag aus. Ausbeute: 1,65 g. Bei Verwendung der vierfachen Menge Sulfhydrat (60 ccm auf 1 g Diphenylchlortriazol) wurde fast ausschließlich Merkaptan und nur Spuren von Sulfid gebildet.

Das Merkaptan wurde in warmem Alkohol (40°) gelöst und durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser in Form schöner, flimmernder, gelblicher Blättchen gewonnen. Schmelzpunkt 146–147°, unter Zersetzung. Der Körper löst sich in Alkohol, Äther und konzentrierter Salzsäure, sehr leicht in Benzol; er ist unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung entfärbt Jod und liefert mit $AgNO_3$ ein weißes, in verdünnter Salpeter-

[1] A. 364, 218.

säure lösliches, in Ammoniak unlösliches Silbersalz und mit Sublimat einen schön krystallinischen Niederschlag. Mit $FeCl_3$ entsteht eine braun-violette Färbung, die beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet.

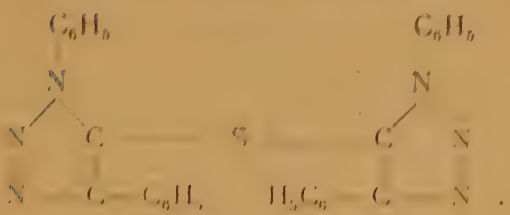
Analyse:

0,1519 g Substanz: 0,1378 g $BaSO_4$

$C_{14}H_{11}N_3S$:

S berechnet: 12,66 %
S gefunden: 12,46 %

9. 1-4-Diphenyltriazolsulfid,



Das Sulfid war bei obiger Umsetzung als Nebenprodukt erhalten worden, außerdem bildete sich dieser Körper in geringer Menge bei dem vergeblichen Versuche, Diphenylchlortriazol mit Kaliumxanthogenat in alkoholischer Lösung (7½ %ig) umzusetzen, um den Xanthogenester

$$(C_6H_5)_2N_3C_2 - S - CS - OC_2H_5$$

zu erhalten, der dann durch Spaltung mit Ammoniak das Merkaptan liefern sollte.

Das Sulfid bildet derbe, harte Krystalle (aus Alkohol), die bei 240° schmelzen. Es löst sich ziemlich leicht in Benzol, schwer in heißem Alkohol, kaum in Äther, gar nicht in Wasser und konzentrierter Salzsäure.

Analyse :

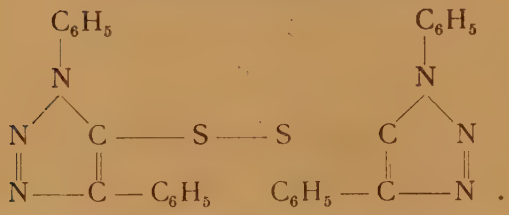
0,1179 g Substanz : 0,0589 g $BaSO_4$

$C_{28}H_{20}N_6S$:

Berechnet : S 6,79 %

Gefunden : S 6,86 %

10. 1-4-Diphenyltriazol-5-Disulfid,



Das Merkaptan zeigt großes Bestreben, sich zum Disulfid zu oxydieren. Schon bei der Bildung aus dem Chlortriazol wurde in einem Fall etwas von diesem Körper erhalten, und ebenso tritt die Oxydation beim Erhitzen in einem Lösungsmittel sehr leicht ein. Besser ist die Darstellung mittelst Jod.

0,2 g Merkaptan wurden in NaOH gelöst, genau neutralisiert und mit Jod in Jodkalium versetzt, solange ein Niederschlag entstand. Das ausfallende Disulfid (0,15 g) wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Der Körper bildet hellgelbe, kleine Rhomböder und schmilzt bei 173°. Er ist sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol und konzentrierter Salzsäure, etwas löslich in Äther und unlöslich in Wasser.

Analyse :

0,0955 g Substanz : 0,0898 g $BaSO_4$

$C_{28}H_{20}N_6S_2$:

Berechnet : S 12,71 %

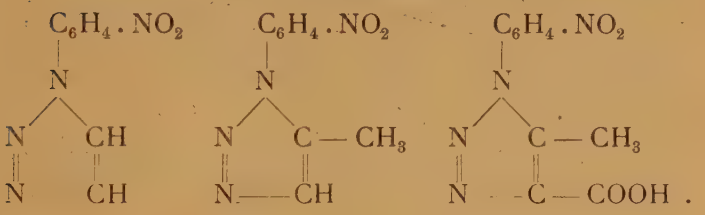
Gefunden : S 12,91 %

11. Versuch einer Umlagerung des Merkaptans.

Eine Umlagerung des Merkaptans in ein Thiodiazolderivat wurde mit Benzol im Rohr bei 100°, mit Piperidin bei Zimmertemperatur und durch Kochen mit Ligroin versucht. Ein isomeres Produkt wurde hierbei nicht erhalten, im letzteren Falle bildete sich lediglich etwas Disulfid.

III.

1. Nitrierung von 1-Phenyltriazol, 1-Phenyl-5-Methyltriazol und 1-Phenyl-5-Methyltriazol-4-Carbonsäure,



Phenyltriazol[1] wurde unter Eiskühlung in rote, rauchende Salpetersäure eingetragen, in der es sich leicht löst. Beim Verdünnen mit Eiswasser fällt ein gelblich weißer Körper aus, der aus Alkohol umkristallisiert wurde. Er wurde in gelblichen Nädelchen von seidenartigem Glanze erhalten, die sich in Benzol lösen, schwer in heißem Wasser und sehr wenig in Äther. Schmelzpunkt 204°. Der Körper stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Michael erhaltenen Mononitrophenyltriazol überein[2].

[1] B. 35, 1035.
[2] Am. chem. J. 20, 392.

Analyse :

0,1919 g Substanz : 0,3565 g CO_2, 0,0573 g H_2O

$C_8H_6O_2N_4$:

Berechnet :	C 50,47 %	H 3,18 %
Gefunden :	C 50,67 %	H 3,34 %

Ein Versuch, den Körper durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr zu spalten, analog dem Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureester gelang nicht, ebensowenig die Einführung einer zweiten Nitrogruppe. Selbst beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpeter auf 130° bildete sich noch ein Mononitrokörper, während mit rauchender Schwefel- und Salpetersäure vollständige Zerstörung bewirkt wurde. Auch ein Versuch Dinitrophenyltriazol durch Kondensation von Dinitrophenylazid mit Acetessigester gelang nicht, da ersteres mit dem alkalischen Kondensationsmittel sofort verschmiert.

Auch das 1 Phenyl-5-Methyltriazol und die entsprechende 1-Phenyl-5-Methyltriazol-4-Carbonsäure geben nur Mononitroprodukte.

Ersteres liefert ein aus verdünntem Alkohol in schönen, etwas bräunlichen Blättchen kristallisierendes Produkt, das in heißem Wasser und Benzol ziemlich leicht, in Äther schwer löslich ist. Schmelzp. 136–137°.

Analyse :

0,1498 g Substanz : 0,2898 g CO_2, 0,0566 g H_2O

$C_9H_8O_2N_4$:

Berechnet :	C 52,88 %	H 3,94 %
Gefunden :	C 52,76 %	H 4,23 %

Die Carbonsäure liefert eine farblose Substanz, die aus Alkohol in kleinen Prismen kristallisiert und bei

177° unter Zersetzung schmilzt. Der Körper erhält ein halbes Molekül Kristallwasser.

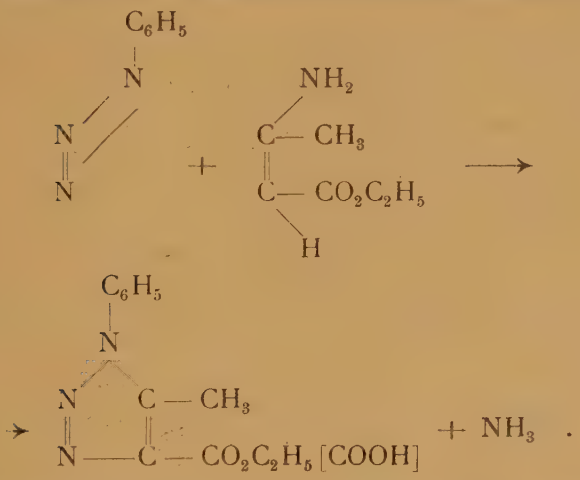
Analyse :

I. 0,1586 g Substanz : 0,2706 g CO_2 u. 0,0523 g H_2O
II. 0,1968 g Substanz : 0,3367 g CO_2 u. 0,0666 g H_2O

$C_{10}H_8O_4N_4 + {}^1/_2\ H_2O$:

Berechnet :		C 46,65 %	H 3,53 %
Gefunden :	I.	C 46,53 %	H 3,69 %
	II.	C 46,66 %	H 3,79 %

2. Kondensation von Phenylazid mit Amidocrotonsäureester,



Phenylazid und die äquivalente Menge Amidocrotonsäureester wurden in Äther gelöst und mit ein Mol. ätherischen Kaliumäthylats versetzt. Die Kondensation trat schon in der Kälte ein, die Flüssigkeit trübte sich unter Auftreten von Ammoniakgeruch und gestand bald zu einer gelatinösen Masse. Die festen Teile

wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und mit Wasser aufgenommen, wobei ein großer Teil ungelöst blieb. Es wurde filtriert und das Filtrat angesäuert (impfen). Es fiel in feinen Nadeln eine Carbonsäure aus, die nach dem Umkristallisieren durch den doppelten Schmelzpunkt: 111° wasserhaltig und 148° wasserfrei, als 1-Phenyl-5-Methyl-4-Carbonsäure [1] charakterisiert wurde. Es hatte demnach nicht die erhoffte Spaltung in Anilin und 5-Methyltriazol-4-Carbonsäure stattgefunden, sondern der labile Amidocrotonsäureester reagiert bei Alkaligegenwart unter NH_3-Abspaltung ebenso wie Acetessigester.

Der in Wasser unlösliche Teil wurde aus Alkohol umkristallisiert, aus dem er in schönen, seidenglänzenden Nadeln erhalten wird. Der Art des Entstehens nach sollte man den Körper für den Äthylester obiger Carbonsäure halten, die bei der Kondensation nur zum Teil verseift wird. In der Tat wird diese Säure aus dem Körper bei der Verseifung erhalten, und er besitzt auch die entsprechende Zusammensetzung.

Analyse:

0,1152 g Substanz: 0,2638 g CO_2, 0,0607 g H_2O
0,1268 g Substanz: 22,2 ccm N (22°, 718 mm)

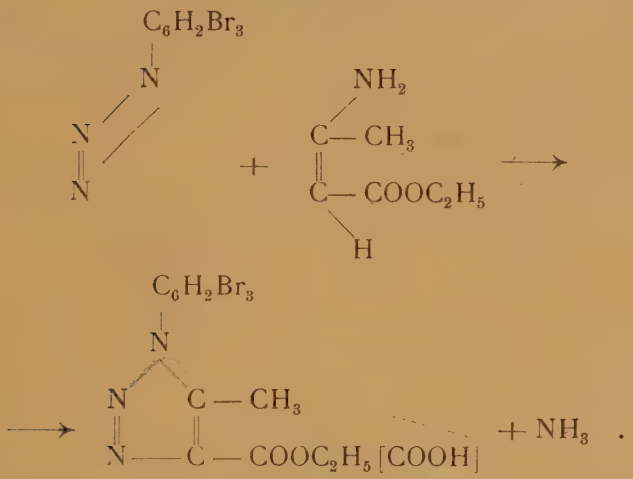
$C_{12}H_{13}O_2N_3$:

Berechnet:	C 62,28 %	H 5,67 %	N 18,22 %
Gefunden:	C 62,44 %	H 5,89 %	N 19,14 %

Indessen besitzt dieser Körper den Schmelzpunkt 92–93°, während der auf anderem Wege erhaltene Ester bei 60° schmilzt und in großen Tafeln kristallisiert. Aus Materialmangel wurde diese Verschiedenheit nicht weiter untersucht.

[1] B. 35, 1029.

3. Kondensation von Tribromphenylazid mit Amidocrotonsäureester,



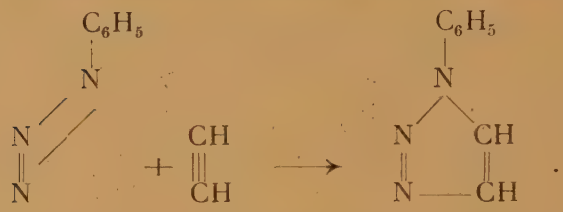
Merzbacher[1] hatte bei der Kondensation von Tribromphenylazid mit Acetessigester als Nebenprodukt Tribromanilin vorgefunden. Mit Amidocrotonsäureester wurde jedoch nicht dementsprechend Tribromanilin und phenylfreies Triazolderivat erhalten, sondern nur die Tribromphenyl-5-Methyl-triazol-4-Carbonsäure.

Äquivalente Mengen Azid und Ester, in Äther gelöst, wurden mit 1 Mol. ätherischen Kaliumäthylats versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Unter NH_3-Entwickelung schieden sich Rosetten von Krystallnadeln eines Kaliumsalzes aus, das abgesaugt und in Wasser gelöst wurde. Beim Ansäuern schied sich eine Carbonsäure ab, die nach dem Umkristallisieren durch den Schmelzpunkt 173° als die Säure Merzbachers charakterisiert wurde. Die ätherische Mutterlauge ent-

[1] Diss. München, 1909.

hielt noch etwas Kaliumsalz neben unverändertem Tribromphenylazid. Es wurde versucht, durch 10-stündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniae im Rohr auf 100° die Säure in Tribromanilin und phenylfreies Triazolderivat zu spalten, doch wurde die Säure noch unverändert vorgefunden.

4. Kondensation von Phenylazid mit Acetylen,

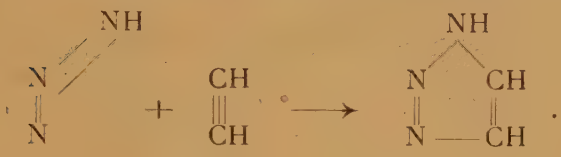


Das Acetylen wurde aus CaC_2 mit gesättigter Kochsalzlösung entwickelt, durch angesäuerte Bleiacetatlösung von SH_2 befreit und mit H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet. Das Gas wurde einige Stunden durch wasserfreies, eisgekühltes Aceton geleitet, das 25 Volumteile aufzunehmen vermag.

20 ccm dieser Lösung wurden mit 1 g Phenylazid in ein Einschmelzrohr eingefüllt. Das Zuschmelzen Acetylen enthaltender Glasröhren machte anfangs Schwierigkeiten, da der sich in feiner Verteilung ausscheidende Kohlenstoff das Glas brüchig macht. Es wurde deshalb vorher das Acetylen aus dem Gasraum der Röhre durch CO_2 verdrängt. Das Rohr wurde nach dem Zuschmelzen 40 Stunden lang im Wasserbad auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen wurde das Aceton abgedunstet, und das 1-Phenyltriazol schied sich in schönen, großen, noch etwas braun gefärbten Nadeln ab. Das Produkt wurde aus heißem Wasser unter Zusatz von

Tierkohle umkristallisiert, und durch den eigenartigen Geruch, Kristallform und Schmelzpunkt (56°) identifiziert. Ausbeute: 1,1 g (theoretisch 1,2 g).

5. Stickstoffwasserstoffsäure und Acetylen,



20 ccm einer etwa 1 ½ %-igen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in absolutem Alkohol, die man sich in der Weise bereitete, daß man überschüssiges Natriumazid mit titrierter alkoholischer Salzsäure unter Zusatz von Glasperlen einige Zeit auf der Maschine schüttelte und dann filtrierte, wurden mit 20 ccm Acetylenacetonlösung im Einschmelzrohr 70 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel abgedunstet. Die zurückbleibende ölige Flüssigkeit, die den charakteristischen Triazolgeruch zeigte, wurde mit Wasser aufgenommen und von einigen Flocken abfiltriert. Dann wurde mit $AgNO_3$ und reichlich Ammoniak versetzt, wobei sich das Triazolsilber, das in NH_3 unlöslich ist, abschied.

Da das Triazol selbst schwer zu identifizieren ist, so wurde das Silbersalz in das 1-Methyltriazol übergeführt, das ein schön kristallisierendes Goldchlorid-Doppelsalz liefert.

Das Triazolsilber wurde mit der äquivalenten Menge JCH_3 in Ätherlösung einen Tag im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb das 1-Methyltriazol als Flüssigkeit zurück, die mit

überschüssigem Goldchlorid versetzt wurde. Der zitrongelbe Niederschlag wurde mehrfach aus Alkohol umkristallisiert und durch Kristallform (Nädelchen), Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt (160° unter Zersetzung) identifiziert.

6. Stickstoffwasserstoffsäure und Cyanwasserstoff,

Je 40 ccm alkoholischer 1 ½ %-iger Stickstoffwasserstofflösung wurden mit 1 ½ ccm wasserfreier Blausäure im Rohr 70 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde filtriert, der Alkohol verdampft und es hinterblieb das Tetrazol als hygroskopische Kristallmasse, die ein Silber- und Kupfersalz gab, bei vorsichtigem Erhitzen sublimierte und bei stärkerem verpuffte. Das reine, aus wenig Alkohol umkristallisierte Produkt wurde durch den Schmelzpunkt (155°) und die Analyse identifiziert. Ausbeute : ungefähr 80 % der Theorie.

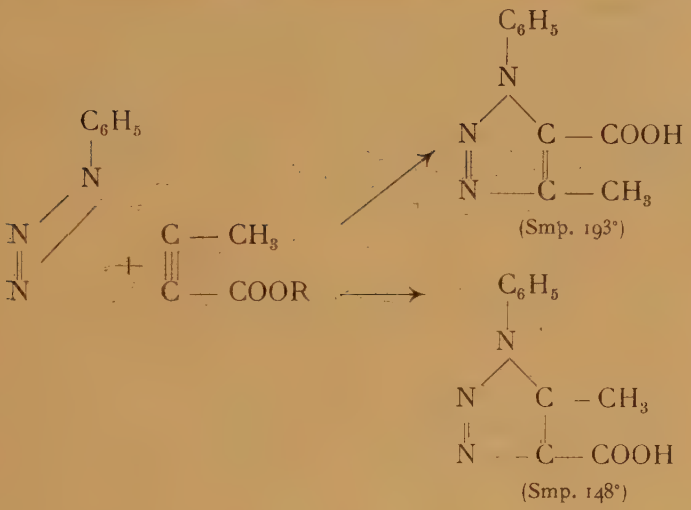
Analyse :

0,0581 g Substanz : 41,9 ccm N (18°, 714 mm)

CN_4H_2 :

Berechnet : N 79,99 %
Gefunden : N 79,48 %

7. Kondensation von Phenylazid mit Tetrolsäureester,



Äquivalente Mengen von Phenylazid und Tetrolsäureester wurden in Ätherlösung unter Zusatz eines Tropfens Kaliumäthylat im Rohr zirka 100 Stunden auf 100° erhitzt. Die Reaktion ist außerordentlich träge und verlief in der angegebenen Zeit noch nicht vollständig. Der Äther wurde verdampft und der Rückstand mit warmer Lauge ausgezogen und die alkalische Flüssigkeit abgesäuert. Der dabei ausfallende Niederschlag wurde aus Alkohol umkristallisiert; dabei fällt in kleinen Blättchen eine Carbonsäure aus, die bei 193° unter CO_2-Abspaltung schmilzt.

Analyse:

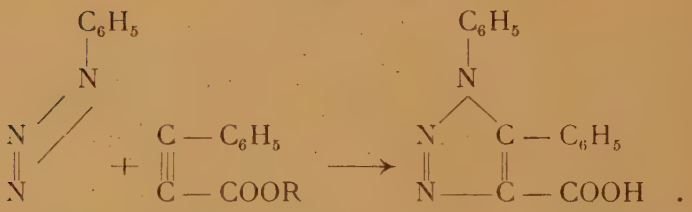
0,0816 g Substanz: 0,1785 g CO_2, 0,0364 g H_2O
0,0991 g Substanz: 18,8 ccm N (17°, 715 mm)

$C_{10}H_9O_2N_3$:

Berechnet :	C 59,06 %	H 4,46 %	N 20,73 %
Gefunden :	C 59,66 %	H 4,99 %	N 21,01 %

Die Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft, wobei die bereits bekannte 1-Phenyl-5-Methyl-4-Carbonsäure vom Schmelzpunkt 148° erhalten wurde. Somit dürfte obige Säure (Schmelzpunkt 193°) die 1-Phenyl-4-Methyl-5-Carbonsäure darstellen.

8. Kondensation von Phenylazid mit Phenylpropiolsäureester,

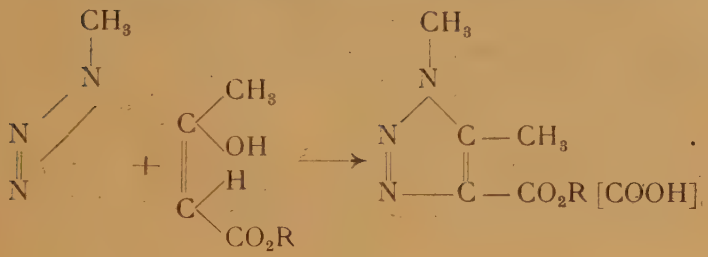


Die aus Phenylazid und Benzoylessigester erhaltene Säure schmilzt bei 164°, die von Michael erhaltene bei 183°, während beide Äthylester im Schmelzpunkt (134–135°) und Eigenschaften genau übereinstimmen. Zur Aufklärung dieses Unterschiedes wurde die Kondensation von Michael[1] wiederholt. Die durch Verseifen des erhaltenen Esters erhaltene Carbonsäure schmolz bei 183° und auch ein älteres Präparat der aus Benzoylessigester hergestellten Säure zeigte jetzt den um 19° höheren Schmelzpunkt bei Verwitterung der Kristalle. Da die Säure kristallwasserfrei ist, so liegt offenbar Dimorphismus vor.

[1] Am. chem. J. 20, 377.

IV.

1. Kondensation von Methylazid mit Acetessigester,



Aus NaN_3 und Methylsulfat entwickeltes Methylazid (nach der Vorschrift von Dimroth)[1] wurde in ein tariertes, mit Alkohol gefülltes und durch Kältemischung gekühltes Kölbchen eingeleitet. Es wurde hierbei 78 % der Theorie an Azid gewonnen. Die Lösung des Azids wurde mit der äquivalenten Menge Acetessigester und Natriumäthylat in vorgekühlte Einschlußröhren eingefüllt und diese vorsichtig zugeschmolzen (geringfügiges Verpuffen). Dann wurde einen Tag im Wasserbad auf 100° erhitzt, wobei sich kugelige Aggregate eines Natriumsalzes ausschieden. Der Inhalt der Röhren wurde mit Wasser und Natronlauge versetzt und noch zur Vervollständigung der Verseifung einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Es wurde mit Tierkohle entfärbt, auf ein kleines Volumen eingedampft und angesäuert (impfen). Die 1-5-Dimethyl-4-Triazolcarbonsäure schied sich hierbei in kleinen Blättchen ab. Gewöhnlich fällt auch etwas übersaueres

[1] B. 39, 3906 und A. 364, 222.

Salz mit aus, von dem die Säure durch Umlösen mit Alkohol getrennt wird.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer in Benzol, kaum in Äther und gar nicht in konzentrierter Salzsäure. Bei langsamer Kristallisation wird sie aus Wasser in schönen, großen, kristallwasserhaltigen Tafeln erhalten, die bei 196-197° unter CO_2-Entwickelung schmelzen. Die Ausbeute betrug etwa 45 % der Theorie.

Analyse :

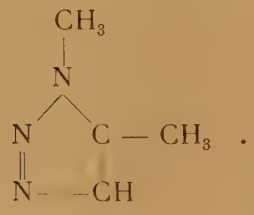
0,1969 g Substanz : 54 ccm N (18°, 710 mm)

$C_3H_7O_2N_3$:

Berechnet : N 29,84 %
Gefunden : N 30,05 %

Eine analoge Kondensation wurde auch mit Formylessigester und mit Ameisensäureester versucht ; mit beiden war jedoch das Azid nicht in Reaktion zu bringen.

2. 1-5-Dimethyltriazol,



15 g Dimethyltriazolcarbonsäure wurden im Ölbad bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung auf etwa 210° erhitzt. Dann wurde im Vakuum destilliert,

wo bei 123° das Dimethyltriazol als wasserhelle Flüssigkeit überging. Ausbeute : 7 g, d. h. 68 % der Theorie.

Die Substanz ist mit allen Lösungsmitteln mischbar und liefert mit Goldchlorid ein in schönen Nädelchen (aus Alkohol) kristallisierendes Doppelsalz. Der Siedepunkt (nach der Methode von Siwoloboff bestimmt) wurde zu 235° unter Zersetzung gefunden. In Kältemischung war das Öl nicht zum Erstarren zu bringen.

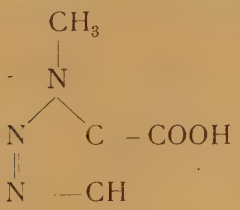
Analyse :

0,1603 g Substanz : 65,1 ccm N (20°, 699 mm)

$C_4H_7N_3$:

Berechnet : N 43,35 %
Gefunden : N 43,51 %

3. 1-Methyltriazol-5-Carbonsäure,



6,5 g Dimethyltriazol wurden in Wasser gelöst, alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade nach und nach mit der fünffachen Menge Kaliumpermanganat (in heiß gesättigter Lösung) versetzt. Nach mehrstündiger Einwirkung (schwacher Geruch nach NH_3) wurde schließlich noch kurze Zeit Wasserdampf eingeleitet, dann mit Alkohol entfärbt, und vom Braunstein abgesaugt. Dieser wurde dann noch einmal ausgekocht und beide Filtrate vereint auf ein kleines Volumen eingedampft.

Nach dem Ansäuern und Erkalten schied sich die Methyltriazolcarbonsäure in schönen, weißen Nädelchen ab. Ausbeute : 3,2 g.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol, in Wasser besonders in der Wärme, wenig in Äther und Benzol. Sie schmilzt bei 181–182° unter Kohlensäureentwicklung. Auch diese Säure enthält oft etwas übersaueres Salz. Dampft man das Filtrat vom Braunstein vollkommen zur Trockne ein, so erhält man neben Alkalichlorid nur das Alkalisalz der Säure. Mit dem Kaliumsalz wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

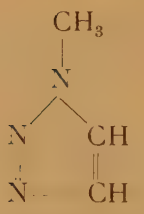
Analyse :

0,1084 g Substanz : 24,9 ccm N (18°, 719 mm)

$C_4H_4O_2N_3K$:

Berechnet : N 25,48 %
Gefunden : N 25,49 %

4. 1-Methyltriazol,



3 g Methyltriazolcarbonsäure wurden im Fraktionierkolben im Ölbad auf 200° erhitzt. Nach Beendigung der Kohlensäureabspaltung wurde das Vakuum hergestellt, und bei 79° ging das Methyltriazol als farblose Flüssigkeit über. Ausbeute : 1,5 g. Die Substanz ist mit allen Lösungsmitteln mischbar, sie verpufft schwach

in der Flamme und zeigt den Siedepunkt 160° (nach Siwoloboff). Der Körper erstarrt in Kältemischung und schmilzt wieder bei 12,5°.

Analyse :

0,1473 g Substanz : 68,1 ccm N (17°, 709 mm)

$C_3H_5N_3$:

Berechnet : N 50,65 %
Gefunden : N 50,77 %

Mit Überchlorsäure bildet das Methyltriazol ein in schönen, großen Tafeln kristallisierendes Doppelsalz, das bei 131–132° schmilzt. Mit Goldchlorid versetzt, fällt ein schön kanariengelbes Golddoppelsalz aus, das, aus Alkohol umkristallisiert, Nädelchen vom Schmelzpunkt 160° (unter Zersetzung) bildet.

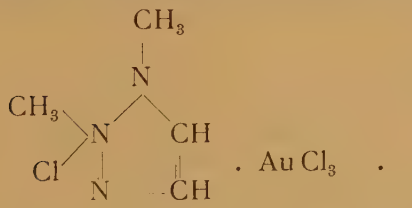
Analyse :

0,0876 g Substanz : 0,0447 g Au

$C_3H_5N_3.AuCl_3$:

Berechnet : Au 50,99 %
Gefunden : Au 51,03 %

5. Weitere Methylierung des Methyltriazols.



0,5 g Methyltriazol wurden mit 1 g JCH_3 in Ätherlösung im Rohr auf 100° erhitzt. Schon bei gewöhn-

licher Temperatur beginnt die Abscheidung weißer Flocken, die nach mehrstündigem Erhitzen vollständig wird. Da das sich ausscheidende Jodmethylat, das, aus wenig Alkohol umkristallisiert, salmiakartige Formen zeigt, nicht ganz scharf bei 196° schmolz, so wurde es, auch der bequemeren Analyse wegen, durch Eindampfen mit HCl auf dem Wasserbad in das Chlormethylat übergeführt, das ein aus Alkohol prachtvoll kristallisierendes Goldchloriddoppelsalz von scharfem Schmelzpunkte (192°) liefert.

Analyse :

0,1013 g Substanz : 0,0455 g Au

$O_4H_8N_3Cl . AuCl_3$:

Berechnet : Au 45,11 %
Gefunden : Au 44,92 %

6. Methylierung des freien Triazols.

a) mit Jodmethyl.

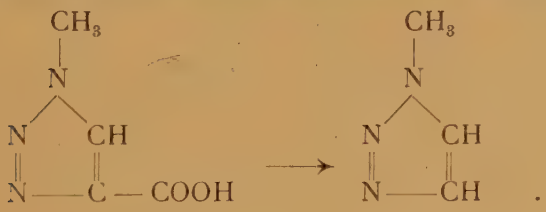
3 g Triazolsilber (das Triazol wurde nach der Vorschrift von Dimroth dargestellt) wurden in Ätherlösung mit 2,4 g JCH_3 12 Stunden lang im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, das mit Goldchlorid in geringem Überschuß versetzt wurde. Das ausfallende Doppelsalz kristallisierte man aus Alkohol um, aus dem es in schönen Nädelchen erhalten wurde. Der Körper wurde durch den Schmelzpunkt (160°), Kristallform und Löslichkeit mit dem aus Methylazid gewonnenen Produkte identifiziert. Das im Rohr verbliebene Jodsilber wurde mit heißem Wasser ausgezogen und lieferte noch eine kleine Menge Jodmethylat, das durch Abrauchen mit

Salzsäure und Versetzen mit Goldchlorid ebenfalls in das bei 192° schmelzende Golddoppelsalz übergeführt wurde.

b) Methylierung mit Diazomethan.

Ätherisches Diazomethan, das aus Nitrosomethylurethan mit methylalkoholischer Kalilauge hergestellt war, wurde langsam zu dem in Ätherlösung befindlichen Triazol hinzugegeben, wobei lebhafte Gasentwicklung stattfand. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Äther abgedunstet, und der Rückstand mit Goldchloridlösung versetzt. Der ausfallende Niederschlag wurde erst nach wiederholtem Umkristallisieren rein erhalten und zeigte dann den Schmelzpunkt (160°) und das Aussehen des aus Methylazid gewonnenen Produktes.

7. Darstellung von Methyltriazol aus der 1-Methyltriazol-4-Carbonsäure von Peratoner,



Nach der Vorschrift von Peratoner[1] wurde Cyan mit Diazomethan kondensiert, mit der Abänderung, daß das Cyan in Äther eingeleitet wurde, der mit fester Kohlensäure gekühlt war; die Darstellung der Cyanlösung läßt sich so in wenigen Minuten bewirken. Ausgehend von 60 ccm 5 %-iger Cyanlösung und 10 ccm

[1] Gaz. 38, I, 88.

Nitrosomethylurethan wurden 1,4 g Nitril erhalten, das durch Verseifung 1 g Methyltriazolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 141–142° lieferte.

Es wurde dann versucht, die Kohlensäure durch Erhitzen im Metallbade abzuspalten. Auf diese Weise geht, während die Säure im Vakuum unzersetzt destilliert, bei 260–270° ein teilweise wieder fest werdendes Gemenge von der Säure und dem Methyltriazol über. Es wurde mit Wasser aufgenommen und mit $AuCl_3$ gefällt. (Die Säure liefert kein Golddoppelsalz.) Das Doppelsalz löst sich ziemlich leicht in Aceton + Essigester und kristallisiert beim Erkalten langsam in gelben Nadeln aus. Es wurde durch den Schmelzpunkt 160° (Mischprobe) mit dem auf andere Weise erhaltenen Methyltriazol-Golddoppelsalze identifiziert.

Analyse:

0,0340 g Substanz: 0,0174 g Au

$C_3H_5N_3 . AuCl_3$:

Berechnet: Au 50,99 %
Gefunden: Au 51,18 %

ANHANG.

Versuch einer Kondensation von Carbaminsäureazid mit Acetylen.

Der Versuch, Carbaminsäureazid NH_2-CO-N_3 mit Acetessigester und ätherischem Kaliumäthylat zu kondensieren, gelingt nicht, da sich sofort Kaliumazid abscheidet. Auch mit Acetylen wurde kein Triazolderivat erhalten. Bei zehnstündigem Durchleiten von CH ≡ CH durch das in Acetonlösung auf dem Wasserbad befindliche Azid wurde keinerlei Umsatz erzielt. Ebensowenig hatte es Erfolg, das Gas durch geschmolzenes Azid durchzuleiten, dieses wird vielmehr alsbald unter Gasentwicklung wieder fest. Dieses Zersetzungsprodukt ist eine Säure, gibt ein Natrium- und ein Cu-salz. Der Körper zeigt keinen Schmelzpunkt, entwickelt dagegen im Rohr erhitzt die stechend riechenden Dämpfe von Cyansäure, wodurch er als Cyanursäure charakterisiert wird.

Auch mit Acetylen-Acetonlösung war das Azid einen Tag im Einschlußrohr erhitzt worden ; das Acetylen hatte nicht reagiert, dagegen wurde ein anderes Produkt aus dem Azid isoliert. Nach dem Abdunsten des Acetons blieb eine von Kristallen durchsetzte Schmiere zurück, die zur Entfernung unveränderten Azids mit wenig Äther durchgerührt wurde. Dann wurde am

Rückflußkühler mit Essigester ausgekocht. Der Ester wurde von der ungelösten Schmiere abgegossen, verdunstet und der Rückstand auf Ton gestrichen. Dann wurde noch einmal aus Essigester umkristallisiert und schließlich schöne Blättchen erhalten, die den Schmelzpunkt 147–148° zeigen. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, ziemlich leicht in Benzol und Essigester, schwer in Äther.

Analyse :

0,1095 g Substanz : 0,1456 g CO_2 0,0662 g H_2O
0,0897 g Substanz : 26,4 ccm N (22,5°, 713,5 mm)

$C_4H_9O_2N_3$:

Berechnet :	C 36,59 %	H 6,91 %	N 32,11 %
Gefunden :	C 36,26 %	H 6,76 %	N 31,92 %

Es hatte also demnach nicht, wie erhofft, sich das Azid zum Oxytetrazol isomerisiert, sondern das Aceton hatte sich offenbar an der Reaktion beteiligt, die etwa folgendermaßen verlaufen sein wird :

$$2\,NH_2 — CO — N_3 + CH_3COCH_3 =$$
$$= C_4H_9O_2N_3 + CNOH + 2\,N_2 .$$

LEBENSLAUF.

Ich, Gustav Fester, protestantischer Konfession, wurde am 12. März 1886 zu Frankfurt a/M. geboren, als Sohn des Rechtsanwalts und Notars Geh. Justizrats Dr. Adolf Fester. Ich besuchte das Goethegymnasium in Frankfurt a/M., wo ich Ostern 1905 das Zeugnis der Reife erwarb. Im Sommer 1905 war ich an der University of Leeds, England, immatrikuliert und seit Herbst 1905 an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München, wo ich im Juli 1907 das Verbandsexamen bestand. Seit Herbst 1910 war ich als Privatassistent des Herrn Prof. Dr. Thiele in Straßburg tätig.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulusdruckerei.